

I. *Elementar-Zusammensetzung der bisher zerlegten Substanzen organischen Ursprungs, nach den zuverlässigeren Angaben, zusammengestellt vom Herausgeber.*

Die bedeutende Anzahl und die große Vereinzelung der seit einigen Jahren im Gebiet der organischen Chemie angestellten Elementar-Analysen haben ohne Zweifel — wir dürfen's wohl voraussetzen — schon bei manchem Leser dieser Annalen den Wunsch nach einer übersichtlichen Zusammenstellung ihrer Resultate rege gemacht. Von dieser Seite her bedarf also die vorliegende Arbeit keiner Rechtfertigung.

Anders verhält es sich dagegen, wenn man hiebei die Frage aufwirft, ob es schon Zeit sey zu einer solchen Zusammenstellung. Die Thätigkeit, mit welcher gegenwärtig die Chemie der organischen Körper betrieben wird, ist so groß, daß jedes Unternehmen dieser Art, noch ehe es das Licht der Welt erblickt, wesentliche Lücken bekommt. Auch die nachfolgende Zusammenstellung wird diesem ihrem unvermeidlichen Schicksale nicht entgehen.

Diese Sachlage kann indess nicht entmuthigend seyn, im Gegentheil aus einem andern Gesichtspunkt aufgefaßt, nur belebend wirken. Ein jugendlicher Zustand der Wissenschaft, wie der gegenwärtige der Chemie, welcher Jedem, der innere und äußere Mittel zum Forschen besitzt, die vielfältigste Gelegenheit zur Entdeckung neuer Thatsachen und Gesetze darbietet, ist unendlich erfreulicher als jene hohe Stufe von Vollkommenheit, welche

auf bereits abgeerntetem Felde der Untersuchung, selbst dem Talentvollsten und Fleißigsten, nur noch eine spärliche Nachlese zu machen übrig läßt.

Dafs zu dem, was jetzt über die Zusammensetzung organischer Substanzen ausgemittelt ist, noch Vieles und Wichtiges hinzukommen wird und mufs, kann also nur zu gröfserem Eifer anspornen; aber niederschlagend ist andererseits die Betrachtung, zu der man bei nur einigermaßen aufmerksamen Durchsicht der vorhandenen Analysen unwillkürlich hingezogen wird, dafs ein bedeutender Theil des für jetzt als richtig Hingestellten, höchst wahrscheinlich schon im Laufe weniger Jahre allen Werth verloren haben wird.

Diese Betrachtung ist um so betrübender, als schon eine nicht tiefe Prüfung zeigen mufs, dafs die Unsicherheit vieler Analysen nur zum kleineren Theil in der Schwierigkeit des Gegenstandes begründet ist, hauptsächlich aber in der Eilfertigkeit und Nachlässigkeit, mit welcher dieselben angestellt wurden, sey es, dafs man unreine Stoffe anwandte, oder fehlerhafte Methoden einschlug oder gute sorglos ausführte. Die flüchtige übereilte Abfassung und Publication der Aufsätze, die zuweilen über die wichtigsten Punkte keine oder nur eine ungenügende und unklare Auskunft geben, bietet einen andern nicht minder erheblichen Gegenstand der Klage dar, wiewohl sie da, wo zur Verhütung jeder Controle, alles Detail fortgelassen worden, das einzige, aber untrügliche Kennzeichen der Fahrlässigkeit im Arbeiten ist.

Es liessen sich hierüber viele specielle Beweise beibringen; um indess nur einen allgemeinen anzuführen, stehe hier die Bemerkung, dafs so viele Berichtigungen, als in neuerer Zeit die Angabe über die Zusammensetzung eines und desselben Körpers hat erfahren müssen, ohne dafs man bisweilen weifs, ob das letzte Resultat mehr Zutrauen verdiene als das erste, kaum irgendwo bei den musterhaften Analysen vorkommen, wel-

che Berzelius und Gay-Lussac vor länger denn 20 Jahren, bei offenbar unvollkommnerem Zustande der Zerlegungskunst und der Wissenschaft, angestellt haben.

Die Elementar-Analyse organischer Substanzen ist einfacher, und, weil sie rascher Resultate giebt, auch einladender als die Mineralanalyse, von der sie übrigens nur einen speciellen Fall darstellt; aber dadurch verführt, haben sich Hände an sie gewagt, die offenbar nicht die nöthige Geschicklichkeit und Uebung besitzen oder nicht von der erforderlichen Kenntniss und Umsicht unterstützt werden. Machten dergleichen Chemiker sich gehörig klar, wie wenig Werth eine jede Zahlenangabe besitzt, wenn sie von Genauigkeit entblößt ist, so würden dieselben sich gewiss auch noch die geringe auf ihre Arbeit verwandte Mühe erspart haben. Die Wissenschaft mindestens würde nichts verloren haben, wenn dergleichen Analysen ganz unterblieben wären.

Außer diesen ganz unzuverlässigen Arbeiten giebt es eine Klasse anderer, die zwar mit mehr Sorgfalt angestellt sind, die aber dennoch auch kein großes Vertrauen einflößen können, da sie Körper betreffen, die, weil ihre Elemente sichtlich in einem verwickelten Verhältniss stehen, einen ganz vorzüglichen Grad von Genauigkeit erfordern. Für diesen findet man aber keine Gewähr, im Gegentheil ist es nicht selten der Fall, daß man aus den Ergebnissen der Analyse mit gleicher Wahrscheinlichkeit mehr als eine Formel ableiten kann. Dergleichen Bestimmungen sind gewiss als erste Annäherungen zur Wahrheit recht schätzbar; allein in Betreff der Schlüsse über die Analogie in der Zusammensetzung der Körper und deren Umwandlung in einander, Schlüsse, welche offenbar der Hauptzweck des Analysirens organischer Substanzen sind, können sie doch nicht anders als mit großer Behutsamkeit angewandt werden.

Aus diesen Bemerkungen, in denen der Sachkundige gewiss nichts Uebertriebenes finden wird, geht zur

Genüge hervor, daß die Frage, ob man gegenwärtig schon eine systematische Aufstellung der Angaben über die Elementarzusammensetzung organischer Substanzen versuchen dürfe, lediglich von dem Maassstabe abhängt, den man an ein solches Unternehmen anzulegen beabsichtigt. Verlangt man, daß sie nur Bestimmungen enthalte, deren Genauigkeit durch den Namen ihrer Urheber oder durch eine wiederholte Prüfung oder durch Betrachtungen theoretischer Natur vollkommen verbürgt ist, so wird die Antwort verneinend ausfallen müssen, denn diese Bestimmungen möchten leicht die Minderzahl der vorhandenen ausmachen. Will man dagegen auch diejenigen Angaben aufnehmen, die vielleicht eben so genau, aber nicht so verbürgt sind oder die nur Näherungswerthe liefern; so läßt sich auch gegen das Zeitgemäße einer solchen Zusammenstellung kein bedeutender Einwand erheben. Im letzteren Falle wird die Arbeit freilich mit der Zeit mehr oder weniger starke Abänderungen erleiden, und sie, streng genommen, also nur einen temporären Werth besitzen. Allein, abgesehen davon, daß dies das Schicksal aller ähnlichen Unternehmungen ist, wird sie dennoch nicht ohne Nutzen seyn, da mit einigem Grund zu hoffen steht, daß sie von denjenigen Bestimmungen, die keine oder eine nur unbedeutende Berichtigung erfahren werden, eine überwiegende Anzahl enthält. Jedenfalls aber giebt sie einen getreuen Abriss von dem gegenwärtigen Zustand des exacten Theils der organischen Chemie, auf den von Zeit zu Zeit zurückzublicken unter allem Wechsel nicht ohne Belehrung und Interesse seyn wird. Dies waren die Gesichtspunkte, welche zur Ausarbeitung des nachfolgenden Verzeichnisses bewogen und namentlich Veranlassung gaben, den neuen Jahrgang der Annalen mit demselben zu eröffnen.

Es bleibt nun noch Einiges über die Einrichtung dieser Zusammenstellung zu sagen übrig.

Was zunächst die Klassification und Aufeinander-

folge der Stoffe betrifft, so bedarf sie hoffentlich keiner Rechtfertigung. Ein Jeder hat dabei seine individuellen Ansichten, und Keiner kann darin etwas Tadelloses liefern, wenigstens so lange er sich darauf beschränkt, die Dinge nach *Einer* Reihe ordnen zu wollen, denn eine solche Anordnung, obwohl die übersichtlichste und bequemste für uns, und deshalb die herkömmliche in allen unseren wissenschaftlichen Systemen, ist erweislich in den meisten Fällen nicht naturgemäfs. Bei der vorliegenden wurde nur der Grundsatz festgehalten, dasjenige auf einander folgen zu lassen, was in der Zusammensetzung oder in der Beschaffenheit oder in der Abkunft als verwandt zu betrachten ist. Dadurch wird hoffentlich, ohne Erschwerung des Auffindens, mancher lehrreiche Vergleich erleichtert worden seyn.

Die Zusammensetzung der Körper ist immer nur durch eine Formel ausgedrückt. Um beurtheilen zu können, wie weit dieselbe dem Resultate der Analyse entspricht, hätten eigentlich die aus der Formel entspringenden Zahlenverhältnisse mit den beobachteten zusammengestellt werden müssen. Da diess jedoch zu viel Raum erfordert haben würde, so ist es unterblieben, dafür aber immer der Nachweis zu der Quelle gegeben. Die meisten und wichtigsten der Abhandlungen, auf welche sich die Angaben stützen, finden sich in den Annalen. Zahl und Seite des Bandes, wo man sie antrifft, ist für diese Fälle durch eine römische und arabische Ziffer angegeben. Im Fall die Abhandlung nicht in den Annalen enthalten ist, findet man in der mit gleicher Nummer bezeichneten Anmerkung hinter der Tafel die nöthige Auskunft. Nur bei sehr alten Angaben von anerkannter Genauigkeit ist der Nachweis zur Quelle fortgeblieben, da man für diese die Lehrbücher zu Rathe ziehen kann. Zur augenblicklichen Beurtheilung des Werthes einer Bestimmung ist jedoch meist immer der Name ihres Urhebers beigefügt.

Die in den Formeln vorausgesetzten Atomengewichte

sind beständig die von Berzelius. Damit man alles zur Hand habe, um nöthigenfalls aus den Formeln die Zahlenverhältnisse herzuleiten, wurde die vollständige Tafel über die Atomengewichte, nach Berzelius neusten Bestimmungen, vorausgeschickt, wiewohl für den vorliegenden Zweck nur ein Theil derselben in Betracht kommt.

Die von der Berzelius'schen etwas abweichende Schreibart der Formeln, nämlich die Bezeichnung der Anzahl der Atome durch Zahlen rechts unterhalb der Symbole (die hauptsächlich die Vermeidung der durchstrichenen Buchstaben zum Zweck hat, da man dabei, wenn man will, die Sauerstoffatome noch durch Punkte über den Symbolen ausdrücken kann), wird für sich verständlich seyn. Auch der Punkt in einigen Formeln kann keine Schwierigkeit machen. Der Punkt, das Pluszeichen und die Parenthese deuten, unserer Vorstellung gemäß, die verschiedenen Abstufungen oder Glieder in einer Verbindung an. In der Formel für das weinschwefelsaure Kali $= (C_4H_8 \cdot H_2O + 2SO_3) + KO$ z. B. will die Parenthese sagen, daß man sich die Weinschwefelsäure $(C_4H_8 \cdot H_2O + 2SO_3)$ als Ganzes gegen das Kali (KO) zu denken habe; das $+$ in der Parenthese sagt, daß der Aether $(C_4H_8 \cdot H_2O)$ als Ganzes der Schwefelsäure $(2SO_3)$ gegenüberstehe; und der Punkt endlich bedeutet, daß man den Aether als aus Kohlenwasserstoff (C_4H_8) und Wasser (H_2O) bestehend ansehen könne. Die als innigst verbunden gedachten Elemente sind durch bloße Nebeneinanderstellung ihrer Symbole ausgedrückt. Die Einführung des Punkts zur kürzeren und deutlichen Bezeichnung der Verbindungsgrade der Elemente ist von Dumas entlehnt, der jedoch statt dessen ein Komma gebraucht.

Bei den Säuren und bei den Alkalien ist (wo es nicht eigends anders bemerkt wurde) immer diejenige Summe von Elementar-Atomen angegeben, die man als ein Atom der Verbindung ansieht, d. h. die, welche re-

spective ein Atom Alkali (mit einem Atome Sauerstoff darin) oder ein Atom Säure neutralisiren.

Endlich verdient noch bemerkt zu werden, dafs da, wo es wegen des so wichtigen Wassergehalts gewisser Verbindungen nöthig war, die Temperatur anzugeben, diese immer in Graden des hunderttheiligen Thermometers ausgedrückt ist.

Alles Uebrige werden die Anmerkungen am Schlusse verständlich machen.

Unzerlegte Körper.	Sym- bol.	O=100.	Unzerlegte Körper.	Sym- bol.	O=100.
Aluminium	Al	171,167	Natrium	Na	290,897
Antimon	Sb	806,452	Nickel	Ni	369,675
Arsenik	As	470,042	Osmium	Os	1244,210
Barium	Ba	856,880	Palladium	Pd	665,840
Beryllium	Be	331,479	Phosphor	P	196,155
Blei	Pb	1294,498	Platin	Pt	1233,260
Bor	B	135,983	Quecksilber	Hg	1265,822
Brom	Br	489,150	Rhodium	Rh	651,400
Cadmium	Cd	696,767	Sauerstoff	O	100,000
Calcium	Ca	256,019	Schwefel	S	201,165
Cer	Ce	574,718	Selen	Se	494,582
Chlor	Cl	221,325	Silber	Ag	1351,607
Chrom	Cr	351,819	Stickstoff	N	88,518
Eisen	Fe	339,213	Strontium	Sr	547,285
Fluor	F	116,900	Tantal	Ta	1153,715
Gold	Au	1243,013	Tellur	Te	802,121
Jod	J	789,145	Thorium	Th	744,900
Iridium	Jr	1233,260	Titan	Ti	303,086
Kalium	K	489,916	Uran	U	2711,360
Kiesel	Si	277,478	Vanadin	V	855,840
Kobalt	Co	368,991	Wasserstoff	H	6,2398
Kohle	C	76,437	Wismuth	Bi	886,918
Kupfer	Cu	395,695	Wolfram	W	1183,200
Lithium	L	80,375	Yttrium	Y	401,840
Magnesium	Mg	158,353	Zink	Zn	403,226
Mangan	Mn	345,900	Zinn	Sn	735,294
Molybdän	Mo	598,525	Zirkonium	Zr	420,238

Wasser H_2O

Stickstofffreie Säuren.

	C	H	O	H_2O
1. Kohlensäure	1		2	
2. Kleesäure (Oxalsäure)				
Bleisalz bei 100°	2		3	
Kalk- u. Barytsalz bei 100°	2		3	1
Für sich b. 100° od. sublimirt	2		3	1
- - krystall. bei 20°	2		3	3
3. Kohlenoxyd (Liebig, XXXIII. 90)	1		1	
Chlorkohlenoxyd . . . 4Cl	2		2	
Kohlenoxyd-Kalium . 2K	7		7	
4. Krokonsäure (Liebig, XXXIII. 90)				
Kalisalz b. 100°	5		4	
Für sich?				
5. Honigsteinsäure (Liebig u. Wöhler, XVIII. 161)				
Silbersalz b. 100°	4		3	
Für sich?				
$H : O < 2 : 1.$				
6. Bernsteinsäure				
Bleisalz b. 100°	4	4	3	
Für sich, m. Phosphorsäuresublimirt (F. d'Arcet, XXXVI. 83)	4	4	3	
Für sich sublimirt (XVIII. 163)	4	4	3	$\frac{1}{2}$
- - krystallisirt vor 140° (XXXVI. 81)	4	4	3	1
7. Ameisensäure				
Bleisalz b. 100°	2	2	3	
Für sich (Liebig)	2	2	3	1
8. Brenzäpfelsäure (ac. maléique)	}	isomer (Pelouze)	XXXVI. 54)	
9. Fumarsäure (acide para-maléique)				

	C	H	O	H ₂ O
Bleisalz b. 120°, auch für sich				
b. 160°	4	2	3	
Für sich, krystall.	4	2	3	1
10. Aepfelsäure (acide malique). Iso-				
mer mit Citronensäure				
Silbersalz, Barytsalz b. 100°				
(Liebig, XXVIII. 195) . .	4	4	4	
Für sich b. 130° u. Talkerde-				
salz b. 150°	4	4	4	1
11. Citronensäure (Berzelius, XXVII.				
281). Isomer mit Aepfelsäure				
Silber- u. Bleisalz b. 100° .	4	4	4	
Sesqui-Bleisalz b. 120° . .	6	6	6	1
Basisch. Bleisalz b. 120° . .	3	3	3	
Kalksalz b. 16°	4	4	4	1
dito b. 100°	4	4	4	
Saures Kalksalz b. 16° . .	5	5	5	1
- - b. 100°	5	5	5	$\frac{1}{2}$
Saures Barytsalz b. 100° . .	5	5	5	1
Neutr. - b. 16°	4	4	4	2
- - b. 100°	4	4	4	
- - b. 190°	4	$3\frac{1}{3}$	$3\frac{2}{3}$	
- Natronsalz b. 110° . .	4	4	4	1
- - b. 200°	4	$3\frac{1}{3}$	$3\frac{2}{3}$	
Für sich b. 16° Krstll. ist b. 16°	3	3	3	1
- - - 16° - - - 100°	3	3	3	$\frac{1}{2}$
- - - 100° - - - 100°	4	4	4	1
12. Brenzcitronensäure (Dumas, XXIX.				
37)				
Bleisalz b. 100°	5	4	3	
Saures Bleisalz	10	8	6	1
Für sich?				

	C	H	O	H ₂ O
13. Weinsäure (ac. tar- trique	}	isomer (Berzelius XIX. 305)		
14. Traubensäure (ac. ra- cémique				
Bleisalz b. 100°			4	4 5
Weinsäure b. 18° krstll. . .	4	4	5	1
Traubensäure b. 18° krstll. .	4	4	5	2
15. Brenzweinsäure (Pelouze, XXXVI. 65)				
Bleisalz b.	5	6	3	
Für sich, krystll.	5	6	3	1
16. Brenztraubensäure (Berzelius, XXXVI. 1)				
Silbersalz b. 100°	6	6	5	
Für sich, gummig?				
17. Zuckersäure (ac. oxalhydrique) (Guérin-Varry, XXIX. 44)				
Bleisalz b. 100°	4	6	6	
Für sich, flüssig	4	6	6	$\frac{1}{2}$
18. Schleimsäure (Berzelius; Liebig, XXXI. 344)				
Neutral. Salzen	6	10	8	
Für sich, krstll.	6	10	8	
19. Brenzschleimsäure (Boussingault, XXXVI. 78)				
Silbersalz b. 125°	10	6	5	
Für sich, sublimirt	10	6	5	1
20. Mekonsäure (Liebig, XXXI. 171)				
Silbersalz u. für sich b. 120°	7	4	7	
Für sich, krstll.	7	4	7	2
21. Metamekonsäure (Liebig, XXXI. 172)				
Silbersalz u. für sich b. 16°	12	8	10	

	C	H	O	H ₂ C
22. Pyromekonsäure (Robiquet, XXVII 678)				
Bleisalz	10	6	5	
Für sich	10	6	5	1
23. Mechloinsäure (ac. méchloïque) (Couërbe, XXXVII)				
Für sich	14	14	10	
Spiroylsäure (No. 35)				
24. Gerbsäure (Gerbstoff) (Pelouze, XXXVI. 51)				
Bleisalz, für sich b. 120°	18	16	12	
25. Gallussäure (Pelouze, XXXVI. 40)				
Bleisalz u. für sich b. 120°	7	6	5	
Für sich b. 15°, krystll. . .	7	6	5	1
26. Ellagsäure (Pelouze, XXXVI. 45)				
Für sich b. 120°	7	4	4	
dito b. 15°	7	4	4	1
H : O = 2 : 1.				
27. Metagallussäure (Pelouze, XXXVI. 49)				
Silbersalz b. 120°	12	6	3	
Für sich b. 15°	12	6	3	1
28. Pyrogallussäure (Pelouze, XXXVI. 47)				
Bleisalz u. für sich b. 120° . .	6	6	3	
29. Ulmsäure (P. Boullay, XX. 69)				
Kupfersalz b. 100°	30	30	15	
30. Essigsäure (Berzelius; Gay-Lussac)				
Bleisalz b. 100°	4	6	3	
Eisessig	4	6	3	1
31. Milchsäure (J. Gay-Lussac und XXIX. 108)				
Neutral. Salze b. 100° . .	6	8	4	1
Für sich sublimirt., kryst. .	6	8	4	
- - flüssig	6	8	4	2

	C	H	O	H ₂ O
32. Chinasäure (Liebig, XXIX. 70)				
Basisch. Bleisalz b. 100° (4PbO)	15	18	9	
Basisch - Kupfersalz b. 100°				
(2CuO)	15	18	9	4
Neutr. Kalksalz b. 100° . .	15	18	9	2
Für sich?				
Brenzweinsäure (Siehe No. 15)	5	6	3	
H : O > 2 : 1.				
33. Benzoësäure (Liebig u. Wöhler, XXVI. 325. 465)				
Silber-, Kali- u. Natronsalz b.				
100°	14	10	3	
Bleisalz b. 100° u. für sich subl.	14	10	3	1
Benzoyl (No. 195) . . .	14	10	2	
34. Zimmtsäure (Dumas, XXXVII.)				
Silbersalz b. 120°	18	14	3	1
Für sich, krystallis. b. ?	18	14	3	1
Cinnamyl (No. 196) . . .	18	14	2	
35. Spiroylsäure (Löwig, XXXVI. 395)				
In trocknen Salzen?				
Für sich	12	10	8	
Spiroyl (No. 197)	12	10	4	
36. Korksäure (Bussy, XXIX. 151)				
Silbersalz	8	12	3	
Für sich, sublimirt	8	12	3	1
37. Buttersäure (Chevreul)				
Neutr. Salzen	8	11	3	
Für sich, flüssig	8	11	3	1
38. Kamphersäure (Liebig, XX. 41)				
Bleisalz b. 100° ?	10	16	5	
Für sich, krystall.	10	16	5	
Kampher (S. No. 169) . .	10	16	1	
39. Caincasäure (Liebig, XXI. 33)				
Neutral. Salzen?				
Für sich b. 100°	10	16	4½	

	C	H	O	H ₂ O
40. Fettsäure (Dumas, XXXVII.)				
Silbersalz b. 120°	10	16	3	
Für sich	10	16	3	1
41. Silvinsäure	40	64	4	
42. Pininsäure				
43. Copaivsäure				
für sich u. in tr. } Salz. (H. Rose } XXXIII. 42) }				
44. Valeriansäure (Ettling, XXIX. 154)				
Baryt- u. Silbersalz b. 130°	10	18	3	
Für sich, ölig	10	18	3	1
45. Phocensäure (Chevreul)				
Neutr. Salz.	10	15	3	
Für sich, ölig	10	15	3	1
46. Capronsäure (Chevreul)				
Neutr. Salzen	12	18	3	1
Für sich, ölig	12	18	3	1
47. Caprinsäure (Chevreul)				
Neutr. Salz.	18	28	3	
Für sich, kryst.	18	28	3	1
48. Oelsäure od. Oleinsäure (Chevreul)				
Neutr. Salz.	35	60	2½	
Für sich, krystall.	35	60	2½	
49. Margarinsäure (Chevreul)				
Neutr. Salz.	35	67	3	
Für sich, krystall.	35	67	3	1
50. Talgsäure od. Stearinsäure (Chevreul)				
Neutr. Salz.	35	67	2½	
Für sich, krystall.	35	67	2½	1
51. Roccellsäure (Liebig, XXI. 31)				
Neutr. Salz.	16	32	4	
Für sich?				
52. Oelige Opiumsäure (Pelletier XXVII. 679)				
Für sich	6	12	1	
53. Aldehydsäure (Liebig, XXXVI. 304)				
In tr. Silbersalz	4	8	3	

54. Gewürznelkensäure (Ettling, XXXI.
526)

Bleisalz	}	(No. 213)	24	30	5
Für sich, ölig					

55. PicROTOXINSÄURE (Pelletier und
Couërbe)

Bleisalz	}	12	14	5
Für sich					

PicROTOXIN (Oppermann, XXIII.

446)	5	6	2
------	-----------	---	---	---

56. HypoPicROTOXINSÄURE (Pelletier u.
Couërbe)

Für sich?	11	13	4
-----------	-----------	----	----	---

57. AnCHUSASÄURE (Pelletier, XXIX. 103)

Neutr. Salz?

Für sich	17	20	4
----------	-----------	----	----	---

58. AescULSÄURE (Fremy)

Bleisalz	}	26	46	12
Für sich					

Aetheroxalsäure (No. 96)

Weinphosphorsäure (No. 91)

Weinschwefelsäure (No. 93)

Aethionsäure (No. 94)

Isaethionsäure (No. 95)

Methylenschwefelsäure (No. 72)

Cetenschwefelsäure (No. 133)

Glycerinschwefelsäure (No. 229)

Benzinschwefelsäure (No. 190)

Benzoëschwefelsäure (No. 195)

Naphthalinschwefelsäure (No. 136)

Chloroxalsäure (No. 115)

Aetherchlorplatinsäure (No. 117)

Aetherinschwefelwasserstoffsäure (No. 88)

Kohlenschwefelwasserstoffsäure (No. 60)

Xanthogensäure (No. 61)

Stickstofffreie indifferente Substanzen und deren Verbindungen.

59. *Schwefelkohlenstoff* CS_2
60. Kohlenschwefelwasserstoffsäure (Zeise) $\text{CS}_2 \cdot \text{H}_2\text{S}$
 Deren Salze $\text{CS}_2 + \text{RS}$
61. Xanthogensäure (Zeise XXXV. 487)
 In d. trockn. Salz. $\text{C}_4\text{H}_8 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{C}_2\text{S}_4$
 Für sich $\text{C}_4\text{H}_8 \cdot \text{H}_4\text{O}_2 + \text{C}_2\text{S}_4$
62. *Chlorkohlenstoff*
 Fester (Faraday) CCl_3
 Flüssiger (Faraday) CCl_2
 Julin's Chlorkohlenst. (Faraday) CCl
63. *Bromkohlenstoff*
 Fester (Löwig, XVI. 379) CBr_2
 Flüssiger
64. *Jodkohlenstoff*
 Fester
 Flüssiger
Kohlenwasserstoffe
65. Methylën (Dumas u. Peligot, XXXVI. 88) C_2H_4
66. Methylenbihydrat (Holzgeist) $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_4\text{O}_2$
67. Methylenhydrat (Holzäther) $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$
68. Chlorwasserstoff-Methyl. $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{Cl}_2$
69. Jodwasserstoff-Methylen $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{J}_2$
70. Fluorwasserstoff-Methyl. $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{F}_2$
71. Schwefelsaures Methylen $\text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_3$
72. Methylenschwefelsäure $\text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2\text{SO}_3$
73. Salpetersaures M. $\text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O}_5$
74. Oxalsaures M. $\text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{C}_2\text{O}_3$
75. Essigsaures M. $\text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$

76. Ameisensaures M. $C_2H_4 \cdot H_2O + C_2H_2O_3$
 77. Benzoësaures Methylen $C_2H_4 \cdot H_2O + C_{14}H_{10}O_3$
 78. Chloroxalsaures M. $C_2H_4 \cdot H_2O + O_2O_3Cl_2$
 Methylen-Amide. S. Sul-
 fomethylan, Oxamethy-
 lan, Uromethylan (No.
 299 bis 301)

79. Aetherin $\left\{ \begin{array}{l} \text{Oelbildend. Gas} \\ \text{Leichtes Weinöl} \end{array} \right. C_4H_8$
 80. Chloräther (Regnault
 XXXVII.) $C_4H_8 \cdot Cl_4$
 $= C_4H_6 \cdot Cl_2 + Cl_2H_2$
 81. Bromäther (Regnault) $C_4H_8 \cdot Br_4$
 $= C_4H_6 \cdot Br_2 + Br_2H_2$
 82. Jodäther (Regnault) $C_4H_8 \cdot J_4$
 $= C_4H_6 \cdot J_2 + J_2H_2$
 83. Chlorwasserstoffäther
 (Thénard) $C_4H_8 \cdot H_2Cl_2$
 84. Bromwasserstoffäther $C_4H_8 \cdot H_2Br_2$
 85. Jodwasserstoffäther (Gay-
 Lussac) $C_4H_8 \cdot H_2J_2$
 86. Fluorwasserstoffäther
 87. Cyanwasserstoffäther (Pe-
 louze XXXIII. 304) $C_4H_8 \cdot H_2Cy_2$
 88. Mercaptan (Aetherin-
 schwefelwasserstoffsäure)
 (Zeise, XXXI. 369) $C_4H_8 \cdot H_4S_2$
 Mercaptide $C_4H_8 \cdot H_2S + RS$
 89. Alkohol (Gay-Lussac; Th.
 de Saussure) $C_4H \cdot H_4O_2$
 90. Aether (Gay-Lussac; Th.
 de Saussure) $C_4H_8 \cdot H_2O$
 91. Weinphosphorsäure (Lie-
 big, XXVIII. 625) $C_4H_8 \cdot H_2O + P_2O_5$

92. Weinarsensäure
 93. Weinschwefels. }
 94. Aethionsäure } $C_4H_8 \cdot H_2O + 2SO_2$
 95. Isaethionsäure }
 96. Schweres Weinöl (Liebig, XXI. 43) $C_4H_8 \cdot HO_2 + SO_2$
 97. Salpeteräther (Dumas, XII. 438) $C_4H_8 \cdot H_2O + N_2O_2$
 98. Aetheroxalsäure (Mitscherlich, XXXIII. 332) $C_4H_8 \cdot H_2O + 2C_2O_2$
 99. Oxaläther (Dumas, XII. 442) $C_4H_8 \cdot H_2O + C_2O_2$
 100. Benzoëäther (Dumas, XII. 441) $C_4H_8 \cdot H_2O + C_{14}H_{10}O_2$
 101. Essigäther ($C_4H_8O_2$) (Dumas, XII. 440; Liebig, XXVII. 618) $C_4H_8 \cdot H_2O + C_4H_6O_2$
 101.b. Ameisenäther ($C_6H_{12}O_4$) $C_4H_8 \cdot H_2O + C_2H_2O_2$
-
102. Aldehydēn (Liebig, XXXVI. 306) C_4H_6
 103. Aldehydenchlorid (Regnault XXXVII) $C_4H_6 \cdot Cl_2$
 $= C_2H_3Cl_4 - H_2Cl_2$
 104. Aldehydenbromid (Regnault) $C_4H_6 \cdot Br_2$
 $= C_2H_3Br_4 - H_2Br_2$
 105. Aldehydenjodid (Regnault) $C_4H_6 \cdot J_2$
 $= C_2H_3J_4 - H_2J_2$
 106. Aldehyd (Liebig, XXXVI. 284) $C_4H_6O \cdot H_2O$
 $= C_4H_8O_2$

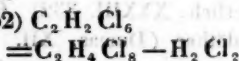
Aldehyd-Ammoniak $C_4H_8O_2 + N_2H_6$

Aldehydsäure in den Salzen (Liebig, XXXVI. 301) $C_4H_6O_2 \cdot H_2O$
 $= C_4H_8O_3$

107. Acetal (Liebig, XXVII. 608)

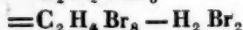


108. Chloroform (Chlorätherid) (Dumas, XXXI. 652)



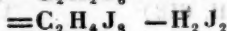
109. Bromoform (Bromätherid)

(Dumas, XXXI. 654) $C_2H_2 \cdot Br_6$

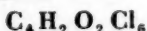


110. Jodoform, (Jodätherid)

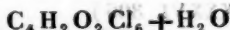
(Dumas, XXXI. 655) $C_2H_2J_6$



111. Chloral (Dumas, XXXI. 657)

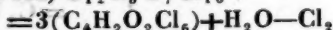


112. Chloralhydrat (Dumas, XXXI. 661)

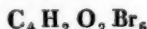


113. Chloral, unlösliches

(Dumas, XXXI. 662) $C_{12}H_6O_7Cl_{16}$



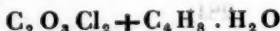
114. Bromal (Löwig, XXXI. 552)



115. Chloroxalsäure (Dumas, XXXI. 643)



116. Chloroxaläther (Dumas, dito)



117. Aetherchlorplatinsäure
(Zeise, XXI. 497) $\text{Pt}_2\text{Cl}_4 + \text{C}_4\text{H}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$
118. Aetherchlorplatin-saur.
Chlorkalium $(\text{Pt}_2\text{Cl}_4 + \text{C}_4\text{H}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}) + \text{KCl}_2$
119. Aetherchlorplatin-saur.
Ammoniak $(\text{Pt}_2\text{Cl}_2 + \text{C}_4\text{H}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}) + \text{N}_2\text{H}_6$
-

120. Rohrzucker

Wasserfrei (Berzel.) $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_{10}$ Für sich b. 100° (Liebig, XXXI. 341) $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$

Zucker-Bleioxyd

 $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_{10} \cdot \text{Pb}_2\text{O}_2$

Zucker-Ammoniak

 $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{NH}_3$

121. Traubenzucker

Wasserfrei?

 $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_{12}$ Für sich, b. 100° od.

üb. Schwefels. getrocknet (Guérin)

 $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_{12}$ Für sich, b. 100° od.

üb. Schwefels. getrocknet (Saussure, Prout, XII. 265)

 $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_{12} \cdot \text{H}_4\text{O}_2$

Kochsalz-Verb. (Brun-

ner, XXXIV. 332) $2(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_{12}) + \text{NaCl}_2$

122. Milchzucker

Wasserfrei

 $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_{10} ?$

Krystallisirt (Liebig, XXXI. 344)

 $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_{12}$

123. a. Holzfaser

 $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_8$

123. b. Stärkmehl

Bei 100° (Berzelius) $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_{10}$ Bei 150° bis 180°

(Prout, XII. 266)

 $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_{10}$ Bei 100° dito dito $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$

Lufttrocken dito

 $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_{10} \cdot \text{H}_8\text{O}_4$

2 *

124. Gummi

Für sich an Bleioxyd

gebunden (Berzelius) $C_{12}H_{22}O_{11}$

Arabin u. Cerasin bei

120° (Guérin) $C_{12}H_{20}O_{10}?$ Bassorin dito $C_{10}H_{22}O_{11}?$

125. Mannazucker (Mannit)

(Liebig, XXXI. 344)

Für sich, krystall. $C_{12}H_{28}O_{12}$ 126. Paraffin (J. Gay-Lussac,
XXIV. 181)127. Rosenölstearopten
(Blanchet, XXXIII. 54)

128. Wachsöl (Ettling)

 $\left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} CH_2$ 129. Faraday's Quadricarbu-
ret, (V. 314) C_8H_{16} 130. Cetēn (Dumas u. Peli-
got, XXXVI. 139) $C_{32}H_{64}$

131. Aethal

 $C_{32}H_{64} \cdot H_4O_2$

132. Chlorwasserstoff-Ceten

 $C_{32}H_{64} \cdot H_2Cl_2$

133. Cetenschwefelsäure

 $C_{32}H_{64} \cdot 2SO_3$

134. Wallrath

135. Naphthalin (Naphthalēn)

Paranaphthalin

 $C_{20}H_{16}$

136. Naphthalinschwefelsäure

 $C_{20}H_{16} + 2SO_3$

137. Idrialin

 $C_{20}H_{14}$

138. Naphthaläs (Laurent) $C_{20}H_{14}O$
 139. Bromonaphthalas $C_{20}H_{14}Br_2$
 140. Chloronaphthalas $C_{20}H_{14}Cl_2$
 141. Chlorwasserstoff-Chloronaphthalas $C_{20}H_{14}Cl_2 + H_2Cl_2$
 142. Nitronaphthalas $C_{20}H_{14}O + N_2O_3$
 143. Schwefels. Naphth.? $C_{20}H_{14}O + SO_3$
 144. Chloronaphthaläs, Parachloronaphthales $C_{20}H_{12}Cl_4$
 145. Chlorwasserstoff-Chloronaphthales $C_{20}H_{12}Cl_4 + H_4Cl_4$
 146. Perchloronaphthales $C_{20}H_{12}Cl_4 + Cl_{16}$
 147. Chloronaphthales - Bromid $C_{20}H_{12}Cl_4 + Br_8$
 148. Bromonaphthales $C_{20}H_{12}Br_4$
 149. Nitronaphthales $C_{20}H_{12}O_2 + 2N_2O_3$
 150. Chloronaphthalös $C_{20}H_8Cl_8$

151. Terpen. $\left. \begin{matrix} \text{Dyl} \\ \text{Peu-} \\ \text{cyl} \end{matrix} \right\} \left. \begin{matrix} \text{Blan-} \\ \text{chet u.} \\ \text{Sell,} \end{matrix} \right\}$
 152. Citronenöl, $\left. \begin{matrix} \text{XXIX.} \\ \text{133,} \end{matrix} \right\}$
 Citronyl
 153. Covaivöl $\left. \begin{matrix} \text{XXXIII} \end{matrix} \right\}$
 154. Wacholder- $\left. \begin{matrix} \text{55. 59.} \end{matrix} \right\} C_{10}H_{16}$
 beeröl.
 dito dito
 155. Limonienöl $\left. \begin{matrix} \text{(Du-} \\ \text{mas)} \end{matrix} \right\}$
 156. Sadebaumöl
 157. Schwarz-Pfefferöl
 158. Caoutchin (Himly)
 159. Basilicumkampher
 160. Cardamomkamph. $\left. \begin{matrix} \text{(Du-} \\ \text{mas)} \end{matrix} \right\} C_{10}H_{16} \cdot H_6O_3$
 161. Terpentinkamph.)

124. Gummi

Für sich an Bleioxyd

gebunden (Berzelius) $C_{12}H_{22}O_{11}$

Arabin u. Cerasin bei

120° (Guérin) $C_{12}H_{20}O_{10}?$

Bassorin dito

 $C_{10}H_{22}O_{11}?$

125. Mannazucker (Mannit)

(Liebig, XXXI. 344)

Für sich, krystall.

 $C_{12}H_{26}O_{12}$ 126. Paraffin (J. Gay-Lussac,
XXIV. 181)127. Rosenölstearopten
(Blanchet, XXXIII. 54)

128. Wachsöl (Ettling)

 CH_2 129. Faraday's Quadricarbu-
ret, (V. 314) C_8H_{16} 130. Cetën (Dumas u. Peli-
got, XXXVI. 139) $C_{32}H_{64}$

131. Aethal

 $C_{32}H_{64} \cdot H_4O_2$

132. Chlorwasserstoff-Ceten

 $C_{32}H_{64} \cdot H_2Cl_2$

133. Cetenschwefelsäure

 $C_{32}H_{64} \cdot 2SO_3$

134. Wallrath

135. Naphthalin (Naphthalën)

Paranaphthalin

 $C_{20}H_{16}$

136. Naphthalinschwefelsäure

 $C_{20}H_{16} + 2SO_3$

137. Idrialin

 $C_{20}H_{14}$

138. Naphthaläs (Laurent) $C_{20}H_{14}O$
 139. Bromonaphthalas $C_{20}H_{14}Br_2$
 140. Chloronaphthalas $C_{20}H_{14}Cl_2$
 141. Chlorwasserstoff-Chloronaphthalas $C_{20}H_{14}Cl_2 + H_2Cl_2$
 142. Nitronaphthalas $C_{20}H_{14}O + N_2O_3$
 143. Schwefels. Naphth.? $C_{20}H_{14}O + SO_3$
 144. Chloronaphthaläs, Parachloronaphthales $C_{20}H_{12}Cl_4$
 145. Chlorwasserstoff-Chloronaphthales $C_{20}H_{12}Cl_4 + H_4Cl_4$
 146. Perchloronaphthales $C_{20}H_{12}Cl_4 + Cl_{16}$
 147. Chloronaphthales-Bromid $C_{20}H_{12}Cl_4 + Br_8$
 148. Bromonaphthales $C_{20}H_{12}Br_4$
 149. Nitronaphthales $C_{20}H_{12}O_2 + 2N_2O_3$
 150. Chloronaphthalös $C_{20}H_8Cl_8$

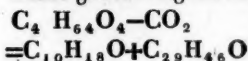
- | | | |
|------------------------|--|--|
| 151. Terpen- | $\left. \begin{array}{l} \text{Dy} \\ \text{Peu} \\ \text{cyl} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{Blan-} \\ \text{chet u.} \\ \text{Sell,} \\ \text{XXIX.} \\ \text{133,} \\ \text{XXXIII} \\ \text{55. 59.} \end{array}$ | $\left. \begin{array}{l} \\ \\ \\ \end{array} \right\} C_{10}H_{16}$ |
| thinöl | | |
| 152. Citronenöl, | | |
| Citronyl | | |
| 153. Covaivöl | | |
| 154. Wacholder- | | |
| beeröl. | | |
| dito dito | $\left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \begin{array}{l} \\ \\ \text{(Du-} \\ \text{mas)} \end{array}$ | |
| 155. Limonienöl | | |
| 156. Sadebaumöl | | |
| 157. Schwarz-Pfefferöl | | |
| 158. Caoutchin (Himly) | | |
| 159. Basilicumkampher | $\left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \begin{array}{l} \\ \\ \text{(Du-} \\ \text{mas)} \end{array}$ | $C_{10}H_{16} \cdot H_6O_3$ |
| 160. Cardamomkamph. | | |
| 161. Terpentinkamph.) | | |

- Terpentinkampher
(Blanchet und Sell,
XXIX. 133) $C_{10}H_{16} \cdot H_4O_2$
162. Cajeputöl (Blanchet,
XXXIII. 57) $C_{10}H_{16} \cdot H_2O$
163. Harz d. Palmwachses
(Boussingault) }
164. Elemiharz, kry- } (H. Rose
stallis. } XXXIII. 49) $C_{10}H_{16} \cdot O_3$
165. Euphorbium-
harz, krystll. }
166. Silvinsäure } für sich (H. Rose
u. in d. (XXXIII. 43) $4[C_{10}H_{16} \cdot O]$
167. Pinin- } trockn. }
säure } Salzen } (Liebig) $4[C_{10}H_{15} \cdot O]$
168. Copaivsäure (H. Rose) $4[C_{10}H_{16} \cdot O]$
169. Kampher (Dumas, XXVI. 531)
dito (Blanchet, XXIX. 134) } $2[C_{10}H_{16} \cdot O]$
170. Lavendelkampher (Du-
mas, XXVI. 532) }
171. Pastoharz (Boussingault) $C_{10}H_{16} \cdot O_2$
172. Salzsaures Dadyl (Blan-
chet, XXIX. 133) $C_{10}H_{16} \cdot HCl$
173. Salzsaur. Citronyl (dito)
XXIX. 133) }
174. Salzsaur. Cajeputöl (dito)
XXXIII. 56) } $C_{10}H_{16} \cdot H_2Cl_2$
175. Salzsaures Caoutchin
(Himly) }
176. Salzs. Kampher (Dumas) $2[C_{10}H_{16}O \cdot HCl]$
177. Resinäin (Fremy) $C_{20}H_{30}O$
 $= C_{20}H_{32}O_2 - H_2O$

178. Resinön (Fremy) $C_{10}H_{18}O$

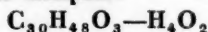
179. Resinäön (Fremy) $C_{29}H_{46}O$

Beide gleichzeitig aus Harz:



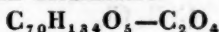
180. Camphrön (Fremy) $C_{30}H_{44}O$

Aus Kampher:



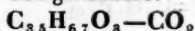
181. Stearön (Bussy) $C_{68}H_{134}O$

Aus Stearinsäure:



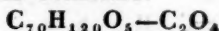
182. Margarön (Bussy) $C_{34}H_{67}O$

Aus Margarinsäure:



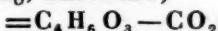
183. Oleön (Bussy) $C_{68}H_{120}O$

Aus Oleinsäure:

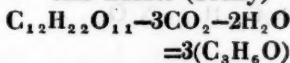


184. Acetön (Essiggeist) C_3H_6O

Aus Essigsäure (Liebig, XXIV. 290)

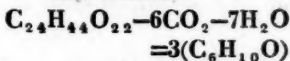


Aus Zucker (Fremy)



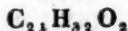
185. Metacetön (Fremy): $C_6H_{10}O$

Aus Zucker:



186. Succinön (D'Arcet;

XXXVI. 88)?



Aus Bernsteinsäure:

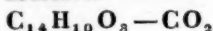


187. Benzön (Peligot, XXXVI.

(69)



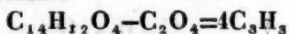
Aus wasserfreier Benzoësäure:



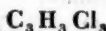
188. Benzin (Benzën, Benzol)

(Mitscherlich, XXIX. 231) C_6H_6

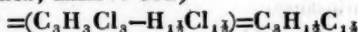
Aus wasserhaltig. Benzoësäure



189. Chlorbenzin (Mitscherlich, XXXV. 370)



190. Chlorbenzid (Mitscherlich, XXXV. 372)



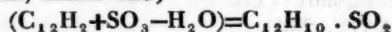
191. Benzinschwefelsäure

(Mitscherlich, XXXI. 287)

In den trockn. Salzen



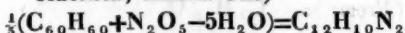
192. Sulfobenzid (Mitscherlich, XXXI. 628)



193. Nitrobenzid (Mitscherlich, XXXI. 625)

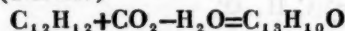


194. Stickstoffbenzid (Mitscherlich, XXXII. 225)



Carbobenzid = Benzon

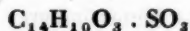
(No. 187)



195. Benzoëschwefelsäure

(Mitscherl., XXXII. 227)

In den tr. Salzen



196. Benzoyl (Liebig u. Wöhler, XXVI. 325. 465) $C_{14}H_{10}O_2$
 Benzoësäure (No. 33)
 Wasserfrei $C_{14}H_{10}O_2 + O$
 Wasserhaltig $C_{14}H_{10}O_2 \cdot O + H_2O$
197. Bittermandelöl } Benzoyl-
 198. Benzoin } wasserstoff $C_{14}H_{10}O_2 + H_2$
199. Chlorbenzoyl $C_{14}H_{10}O_2 + Cl_2$
200. Benzamid
 $(C_{14}H_{10}O_3 + N_2H_6 - H_2O) = N_2C_{14}H_{14}O_2$
200. b. Benzimid
 $(C_{12}H_{10}O_3 + NH_3 - H_2O) = NC_{14}H_{11}O_2$
 Benzoëäther $C_{14}H_{10}O_3 + C_4H_8 \cdot H_2O$
-
201. Cinnamyl (Dumas, XXXVII.) $C_{18}H_{14}O_2$
 Zimmtsäure (No. 34)
 Wasserfrei $C_{18}H_{14}O_2 \cdot O$
 Krystall. $C_{18}H_{14}O_2 \cdot O + H_2O$
202. Zimmtöl (Cinnamylwasserstoff) $C_{18}H_{14}O_2 \cdot H_2$
203. Chlorocinnose $C_{18}(H_8Cl_6)O_2 \cdot Cl_2$
204. Salpetersaur. Zimmtöl $C_{18}H_{16}O_2 \cdot N_2O_5 + H_2O$
205. Chlorwasserstoffsäures Zimmtöl $C_{18}H_{16}O_2 \cdot Cl_2H_2$
206. Zimmtöl-Ammoniak $C_{18}H_{16}O_2 \cdot N_2H_6$
-
207. Spiroyl (Löwig, XXXVI. 385) $C_{12}H_{10}O_4$
 Spiroylsäure (No. 35) $C_{12}H_{10}O_4 \cdot O_4$
208. Spiroylwasserstoff (Oel d. Spiraea ulmar.) $C_{12}H_{10}O_4 \cdot H_2$
209. Chlorspiroyl $C_{12}H_{10}O_4 \cdot Br_2$
210. Bromspiroyl $C_{12}H_{10}O_4 \cdot Cl_2$
- Poggendorff's Annal. Bd. XXXVII. 3

211. Jodspiroyl $C_{12}H_{10}O_4 \cdot Jr_2$
212. Spiroylwasserstoff-Am-
moniak $C_{12}H_{12}O_4 + N_2H_4$
213. Spiroylkalium $C_{12}H_{10}O_4 \cdot K$
-
214. Gewürznelkenöl (Ettling,
XXXI. 526) $C_{57}H_{75.4}C_{10}$

$$= \frac{1}{3} \left\{ \begin{array}{l} 9 \text{ Kohlenwasserst.} \\ = 9(C_5H_8) \\ 10 \text{ Nelkensäure} \\ (54) = 10(C_{24}H_{30}O_3) \end{array} \right.$$
dito dito (Dumas, XXIX.
85) $C_{20}H_{26}O_5$
215. Gewürznelkenkampher
(dito) $C_{20}H_{24}O_4$
216. Caryophillin (dito) $C_{20}H_{32}O_2$
-
217. Asarumöl (Blanchet u.
Sell, XXIX. 134) C_8H_9O
218. Asarumkampher $C_8H_9O \cdot H_2O$
219. Alantöl (Dumas) } C_7H_9O
220. Kreosot (Ettling) }
221. Petersilienöl (Blanchet
u. Sell, XXIX. 134) C_6H_7O
222. Fenchelstea- } Bl. u. S. }
ropten } XXIX. 134 } $C_{10}H_{12}O$
223. Anisstearop- } Dumas, }
ten } XXVI. 536 }
224. Fuselöl (Dumas, XXXIV.
335) $C_5H_{12}O$
225. Cubebenkampher (Bl.
u. S. XXIX. 134) $C_{16}H_{28}O$
226. Pfeffermünzöl (Bl. u.
S. XXIX. 134) $C_{12}H_{10}O$

227. Pfeffermünzstearopten
(Dumas, XXVI. 536) $C_{10}H_{20}O$
228. Oel d. Iris florent.
(Dumas) C_4H_8O
-
229. Glycerin (Oelstüfs) (Lecanu, XXXI. 638)
Wasserfrei, im Stearin $C_3H_6O_2$
Isolirt $C_3H_6O_2 \cdot H_2O$
230. Stearin $\left\{ \begin{array}{l} \text{Oelstüfs } C_3H_6O_2 \\ \text{Stearinsäure } C_{70}H_{134}O_5 \end{array} \right\} C_{73}H_{140}O_7$
Glycerinschwefelsäure
-
231. Ambräin (Amberfett) Pelletier, XXIX. 103) $C_{33}H_{65}O_4$
232. Ambräinsäure (Pelletier, XXIX. 103) $N_3C_{21}H_{35}O_{10}$
233. Stoff aus d. Harz des Arbre à brai (Dumas) $\left\{ \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} C_{36}H_{60}O$
234. Cholesterin (Gallefett) (Chevreul) $\left\{ \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} C_{36}H_{60}O$
235. Cholesterinsäure (Pellet.) $N_1C_{13}H_{20}O_6$
-
236. Cerin $\left\{ \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\}$
237. Myricin $\left\{ \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} (Ettling) C_{18}H_{38}O$
238. Cerain $\left\{ \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\}$
238. b. Wachs (Gay-Lussac) $\left\{ \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\}$
-
239. Naphtha (Dumas, XXVI. 541) $\left\{ \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} C_3H_5?$
240. Kautschuck (Pellet.) $\left\{ \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\}$
-

241. Columbin (Liebig, XXI.
30) C_7H_7O
242. Santalin (Pelletier, XXIX.
103) $C_{16}H_{16}O_3$
243. Mekonin (Couërbe) $C_{10}H_{10}O_4$
244. Mekoninharz $C_5H_5O_4$
245. Mechloinsäure $C_{14}H_{14}O_{10}$
246. Olivil (Pelletier, XXIX.
103) $C_6H_9O_2$
247. Pariglin (Petersen) $C_9H_{15}O_3$
dito dito b. 120° (Pog-
giale) $C_8H_{15}O_3$
dito dito krystall. $C_8H_{15}O_3 + H_2O$
248. Santonin (Ettling) $C_5H_6O_1$
249. Pikrotoxin (Oppermann) $C_5H_6O_2$
dito dito (Pelletier und
Couërbe) $C_{12}H_{14}O_5$
250. Pseud-Erythrin (Liebig,
XXI. 33) $C_4H_5O_2$
251. Salicin (Pelouze, XXIII.
448) $C_4H_5O_2$
252. Phloridzin (Petersen)
dito (De Koninck) $C_{14}H_{18}O_9$
253. Sarcocollin (Pelletier,
XXIX. 103) $C_{13}H_{23}O_6$
254. Saponin (Bussy) $C_{13}H_{23}O_8$
255. Schillerstoff (H. Tromms-
dorff) $C_8H_9O_5$
256. Coumarin (Henry) $C_{10}H_6O_2$

Stickstoffhaltige Substanzen.

A. Basen und verwandte Substanzen.

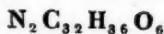
257. Ammoniak N_2H_6
258. Cinchonin (Lieb. XXI. 24)
Im trockn. salzs. Salz $[N_2C_{20}H_{24}] + O$

259. Chinin (Liebig, XXI 26) $N_2 H_6$
 In tr. salzs. Salz (A).. $[N_2 C_{20} H_{24}] + O_2$
 Chininhydrat (Chini-
 din) $A + H_2 O$
 Chininplatinsalz (Du-
 flos) $A . Cl_2 H_2 + Pt_2 Cl_4$
260. Aricin (Pelletier, XXIX.
 103)
 $[N_2 C_{20} H_{24}] + O_3$
261. Morphin (Liebig, XXI.
 16)
 In trockn. salzs. Salz. $N_2 C_{34} H_{36} O_6$
 Krystallis. $N_2 C_{34} H_{36} O_6 + H_4 O_2$
262. Paramorphin (Pelletier)
263. Pseudomorphin (Pelletier)
264. Codein
 Für sich (Couërbe) $N_2 C_{32} H_{39} O_5$
 Für sich und im salzs.
 Salz (Robiq. XXVII.
 676) $N_2 C_{31} H_{40} O_5$
 Hydrat $N_2 C_{31} H_{40} O_5 + H_4 O_2$
265. Thebain (Couërbe)
 Im trockn. salzs. Salz $N_2 C_{25} H_{27} O_4$
266. Narkotin (Liebig XXVII.
 659)
 Im trockn. salzs. Salz $N_2 C_{40} H_{40} O_{12}$
267. Narcein
 Für sich (Pelletier,
 XXVII. 677) $N_2 C_{32} H_{48} O_{16}$
 dito (Couërbe) $N_2 C_{28} H_{40} O_{12}$
268. Opiumharz
 Für sich (Pelletier,
 XXVII. 679) $N_2 C_{32} H_{46} O_{12}$
269. Strychnin (Liebig, XXI.
 Für sich und im
 trockn. salzs. Salz $\left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} N_2 C_{30} H_{32} O_3$
 Schwefelsaures Str. $N_2 C_{30} H_{32} O_3 + SO_3$

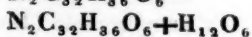
270. Brucin (Liebig, XXI. 23.
489)

Im trockn. salzsauren

Salz (β)

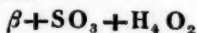


Krystallisirt

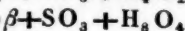


Trockn. schwefelsaur.

Brucin



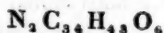
Lufttrockn. dito dito



271. Menispermis } Pelletier
272. Paramenis- } und { $\text{N}_2\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_2$
permin } Couërbe {

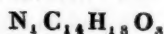
273. Veratrin (Couërbe, XXIX.
169)

Für sich



274. Pseudoveratrin (Couërbe,
XXIX. 169)

Für sich



275. Sabadillin (Couërbe,
XXIX. 169)

Für sich b. 180° (σ).. $\text{N}_2\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_5$

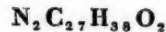
In gewöhnl. Temp. $\sigma + 2\text{H}_2\text{O}$

276. Sabadillingummiharz
(Couërbe, XXIX. 169)

Für sich ($\sigma + \text{H}_2\text{O}$); $\text{N}_2\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_6$

277. Delphinin (Couërbe,
XXIX. 169)

Für sich



278. Staphisain (Couërbe,
XXIX. 169)

Für sich



279. Coniin (Liebig)

Für sich

In Salzen

}



280. Atropin (Liebig)
Lufttrocken $N_2 C_{22} H_{30} O_3$
281. Solanin (Blanchet)
Bei 130° }
Im salzs. Salz } $N_1 C_{42} H_{68} O_{14}$
282. Kaffein (Liebig, XXIV.
377)
Bei 100° $N_2 C_4 H_5 O$
Krystallisirt $N_2 C_4 H_5 O + HO_4$
283. Emetin (Dumas)
 $N_2 C_{30} H_{48} O_8$
284. Carmin (Pelletier, XXIX.
103)
 $NC_{16} H_{26} O_{10}$
285. Piperin (Liebig, XXIX.
107)
Für sich $N_2 C_{40} H_{44} O_8$
286. Berberin (Buchner, Rep.
II. 1)
 $N_2 C_{33} H_{36} O_{12}$
287. Cantharidin (Henry und
Puisson) $N_7 C_{57} H_{84} O_8$
-
288. Indigblau (Dumas, XXIX.
95) $N_6 C_{45} H_{30} O_6$
288. b. Indigweifs (dito) $N_6 C_{43} H_{30} O_4 ?$
289. Indigsäure (auf 2RO; $N_6 C_{45} H_{30} O_{30}$
290. Kohlenstickstoffsäure
(auf 2RO) $N_{12} C_{25} H_{12} O_{30}$
-
291. Senföl (Dumas u. Pe-
louze, XXIX. 121)
Für sich $S_5 N_8 C_{32} H_{40} O_5$
Ammoniakverbind. $N_8 H_{24} + S_5 N_8 C_{32} H_{40} O_5$

B. Stickstoffhaltige Säuren.

292. Cyan(Cy_2)(Gay-Lussac) $\text{N}_2 \text{C}_2$
293. Cyanwasserstoff (Gay-Lussac) $\text{N}_2 \text{C}_2 \cdot \text{H}_2$
294. Chlorcyan (Liebig) $\text{N}_3 \text{C}_3 \cdot \text{Cl}_3$
295. Bromcyan (Serullas) $\text{N}_3 \text{C}_3 \cdot \text{Br}_3$
296. Jodcyan (Serullas) $\text{N}_3 \text{C}_3 \cdot \text{J}_3$
297. Schwefelcyan (Liebig, XV. 555) $\text{N}_2 \text{C}_2 \cdot \text{S}_2$
298. Schwefelcyanwasserstoffsäure (Berzelius) $\text{N}_2 \text{C}_2 \text{S}_2 \cdot \text{H}_2$
299. Cyan - Schwefelwasserstoffsäure A (Liebig u. Wöhler, XXIV. 168) $\text{N}_6 \text{C}_6 \cdot \text{S}_6 \text{H}_{12} + \text{H}_2 \text{O}$
300. dito B (Gay-Lussac) $\text{N}_6 \text{C}_6 \cdot \text{S}_{4,5} \text{H}_9$
301. Schwefelcyanwasserstoff-Schwefelwasserstoff (Zeise) $\text{N}_2 \text{C}_2 \text{S}_2 \text{H}_2 \cdot \text{H}_2 \text{S}$
302. Cyansäure (Wöhler, I. 117)
Neutr. Salz $\text{N}_2 \text{C}_2 \text{O}$
303. Cyanursäure (Liebig u. Wöhler, XX. 380.)
Neutr. Salz $\text{N}_3 \text{C}_3 \text{H}_3 \text{O}_3$
Krystallisirt für sich $\text{N}_3 \text{C}_3 \text{H}_3 \text{O}_3 \cdot \text{H}_2 \text{O}$
304. Cyanylsäure (Liebig, XXXIV. 599)
Neutral. Salz $\text{N}_6 \text{C}_6 \text{H}_6 \text{C}_6$
305. Hippursäure (Mitscherlich, XXXIII. 335; Liebig, XXXII. 573; Dumas)
Neutr. Silbersalz b. 100° $\text{N}_2 \text{C}_{18} \text{H}_{16} \text{O}_5$
Neutr. Kalk- u. Bleisalz, b. 100°
Für sich, krystallisirt (XXXIII. 335) $\left. \begin{array}{l} \text{N}_2 \text{C}_{18} \text{H}_{16} \text{O}_5 \cdot \text{H}_2 \text{O} \end{array} \right\}$

306. Harnsäure (Mitscherlich, XXXIH. 335)
In neutr. Salzen und für sich $N_4 C_5 H_4 O_8$
307. Purpursäure (Kodweiss, XIX. 19) $N_{12} C_{18} H_{12} O_{12}$
308. Asparamsäure (Liebig, XXXI. 223)
Neutr. Salz $N_2 C_8 H_{10} O_6$
Für sich, krystall. $N_2 C_8 H_{10} O_6 \cdot H_4 O_2$
309. Allantoissäure (Liebig, XXI. 34)
Für sich $N_4 C_5 H_8 O_4$
- (290) Kohlenstickstoffsäure
Neutr. Salz $2RO + N_{12} C_{25} H_{12} O_{30}$
- (289) Indigsäure
Neutr. Salz $2RO + N_6 C_{45} H_{30} O_{30}$
- (232) Amberfettsäure $N_8 C_{21} H_{35} O_{10}$
- (235) Gallenfettsäure $N_1 C_{13} H_{20} O_6$
310. Nitromekoninsäure (Couërbe)
trockn. Bleierz $N_2 C_{20} H_{18} O_{12}$
 $= (C_{20} H_{20} O_8 + N_2 O_5 - H_2 O)$
311. Azulmsäure (Boullay, XX. 70)
Für sich $N_4 C_5 H_2$
312. Melon (Liebig, XXXIV. 570) $N_8 C_6$
313. Melonwasserstoffsäure (L. Gmelin) $N_8 C_6 H_2$
Melonblei bei 120° Pb. $N_8 C_6 + H_2 O$
- - 100° Pb. $N_8 C_6 + 2H_2 O$
- - 20° Pb. $N_8 C_6 + 5H_2 O$

C. Amide und verwandte Substanzen.

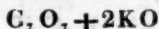
314. Melam (Liebig) $N_{11}C_6H_6$
 $N_8C_6 + N_3H_9$
315. Melamin $N_{12}C_6H_{12}$
 $N_8C_6 + N_4H_{12}$
316. Ammelin $N_{10}C_6H_{10}O_2$
 $N_8C_6 + N_2H_6 + H_4O_2$
317. Ammelid $N_9C_6H_9O_3$
 $N_8C_6 + N_1H_3 + H_6O_3$
318. Oxamid (Dumas, XIX. 485, XXXI. 648; Liebig, XXXI. 333) $N_2C_2H_4O_2$
 $C_2O_3 + N_2H_6 - H_2O$
Benzamid (No. 200) $= N_2C_{14}H_{12}O_2$
 $C_{14}H_{10}O_3 + N_2H_6 - H_2O$
319. Benzimid (Laurent, XXXVI. 498) $= NC_{14}H_{11}O_2$
 $C_{14}H_{10}O_3 + NH_3 - H_2O$
320. Succinimid (D'Arcet, XXXVI. 86) $C_4H_4O_3 + NH_3 - H_2O = NC_4H_5O_2$
321. Harnstoff (Wöhler, XII. 253; Dumas, XIX. 487) $N_2C_2H_8O_2$
 $= (CO_2 + N_2H_6 - H_2O)$
 $= N_2C_2O + N_2H_6 + H_2O$
 $= N_2C_2 \cdot N_2H_4 + H_4O_2$
322. Asparamid (Liebig, XXXI. 222)
Trocken:
 $N_2C_8H_{10}C_6 + N_2H_6 = N_4C_8H_{16}O_6$
323. Purpuramid (Kodweifs XIX. 19)
324. Oxamethan (Dumas, XXXI. 649) $N_2C_8H_{14}O_6$
 $= C_4O_6 \cdot C_4H_{10}O + N_2H_6 - H_2O$

325. Urethan (Dumas, XXXI.
647) $\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_4$
 $=\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O} + \text{N}_2\text{H}_6 - \text{H}_2\text{O}$
326. Sulfomethylan (Dumas,
XXXVI 126) $\text{S}_2\text{N}_2\text{C}_2\text{H}_{12}\text{O}_7$?
 $=(\text{SO}_3 + \text{N}_2\text{H}_6) + (\text{SO}_3 + \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})$
327. Oxämethylan (Dumas,
XXXVI. 128) $\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_6$
 $=\text{C}_4\text{C}_6 \cdot \text{C}_2\text{H}_6\text{O} + \text{N}_2\text{H}_6 - \text{H}_2\text{O}$
328. Urethylan (Dumas,
XXXVI. 128) $\text{N}_2\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_4$?
 $\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_6\text{O} + \text{N}_2\text{H}_6 - \text{H}_2\text{O}$
329. Cyanäther (Liebig und
Wöhler, XX. 389) $\text{N}_2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3$
330. Cystic-Oxyd (Prout) $\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_8$
331. Leim, Eiweiß, Käsestoff u. s. w.

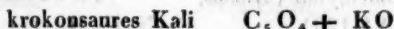
Zusätze und Anmerkungen.

2. *Oxalsäure* läßt sich ansehen als eine Verbindung von 1 At. *Kohlensäure* und 1 At. *Kohlenoxyd*, wenigstens zerfällt sie darin bei Uebergießung mit Vitriolöl. Die sublimirte Oxalsäure ($\text{C}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$) kann auch als eine Verbindung von Ameisensäurehydrat ($\text{CHO}_2 + \text{HO}_2 = \text{CH}_2\text{O}_2$) und Kohlensäure (CO_2) betrachtet werden, und wirklich zerfällt sie auch, nach den Beobachtungen von Gay-Lussac bei 115° (XXI. 586) nach Turner, (XXIV. 166), bei 155°C. , in Ameisensäure, Kohlensäure und Kohlenoxyd, welches letzteres seine Entstehung vielleicht der Zersetzung eines Theils der Ameisensäure verdankt. — Das Kalk- und Barytsalz sind wohl die ältest bekannten Beispiele von dem Wassergehalt eines Salzes bei 100°

3. *Kohlenoxyd*. Bei Behandlung mit Wasser oxydirt sich, auf Kosten dieses, die *Kaliumverbindung* zu



dabei zerfallend in:



Die *Chlorkohlenoxydsäure* (Phosgensäure) ist verschieden von der freilich bis jetzt noch nicht für sich dargestellten Chloroxalsäure (No. 115).

6. *Bernsteinsäure*. — Auch durch wiederholte Sublimation für sich soll diese Säure wasserfrei erhalten werden können (F. d'Arcet, XXXVI. 84). — S. Succinon (No. 186), Succinimid (No. 320).

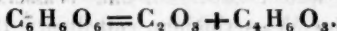
7) *Ameisensäure* zerfällt bei Behandlung mit Vitriolöl in 1 At. Kohlenoxyd (C_2O_2) und 1 At. Wasser (H_2O).

8. *Brenzäpfelsäure* und *Fumarsäure* entstehen beide durch trockne Destillation aus der Aepfelsäure; erstere hauptsächlich, wenn die Temperatur rasch bis zu 200° getrieben wird, letztere hauptsächlich, wenn die Temperatur nicht über 150° hinausgeht. In beiden Fällen verliert die Aepfelsäure ein Atom Wasser. Die wasserhaltigen Krystalle der Brenzäpfelsäure verlieren ihr Wasser bei 160° vollständig. Die Fumarsäure kommt, wie es schon ihr Name sagt, in der Fumaria (officinalis) fertig gebildet vor. Die Säure im Aconitum napellus, die bisherige *Akonitsäure*, hat ganz dieselbe Zusammensetzung; es ist aber noch unentschieden, ob sie identisch ist mit einer der beiden isomeren Säuren, oder eine dritte Modification darstellt (Dahlström, XXXVI. 56).

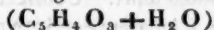
11. *Citronensäure*. Der merkwürdige Verlust, den das Baryt- und Natronsalt in hoher Temperatur erleiden, ohne dafs etwas anderes als Wasser fortgeht, und ohne dafs, wie es scheint, die Säure irgend eine bleibende Umwandlung erleidet, ist bis jetzt noch unerklärt. Vielleicht entsteht dabei eine Säure von der Zusammen-

setzung $C_4H_2O_3$ gemengt mit unzerstörter Citronensäure. — Die Citronensäure ist isomer mit der Aepfelsäure; allein von der Citronensäure selbst giebt es zwei Modificationen, eine, bei 16° krystallisirt, die bei 100° Krystallwasser verliert, und eine andere, aus der Lösung bei 100° anschießend, die ihr Krystallwasser bei dieser Temperatur nicht abgiebt.

Mit Aetzkali erhitzt, zerfällt die Citronensäure ($C_6H_6O_6$) in Kleesäure (C_2O_3) und Essigsäure ($C_4H_6O_3$) eine leicht zu erklärende Reaction, da



12. Die Entstehung der *Brenzcitronensäure*



aus der Citronensäure ($C_6H_6O_6 + H_2O$) erklärt sich leicht durch die Formel:

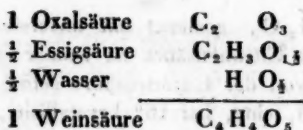


Allein so einfach ist der Proceß der Destillation der Citronensäure nicht, denn wiewohl dabei fast keine Kohle zurückbleibt, und fast Alles übergeht, so enthält doch das Destillat aufser der Brenzweinsäure noch andere Producte, die bis jetzt nicht untersucht sind (XXIX. 38). — Eine andere nicht flüchtige Säure, die aus einer nicht bis zur Destillation getriebenen Erhitzung der Citronensäure entsteht, wartet gleichfalls noch auf ihre Untersuchung (XXXVI. 2).

13. Weinsäure.

Aufser der *Traubensäure* giebt es noch eine andere mit der Weinsäure isomere Säure, deren Isomerie aber nur vorübergehend ist. Sie bildet sich, nach Braconnot (XXVI. 322), wenn die Weinsäure stark, aber noch nicht bis zur Destillation hinlänglich erhitzt wird, und geht, sowohl für sich als an Basen gebunden, langsam wieder in Weinsäure zurück.

Bei Behandlung mit Aetzkali zerfällt die *Weinsäure* in folgende Bestandtheile (Gay-Lussac, XVII. 172. 528):



15. *Brenzweinsäure* und *Brenztraubensäure* entstehen beide durch Destillation, sowohl aus Weinsäure als aus Traubensäure. Die Brenzweinsäure ist nur des Vergleiches wegen dicht hinter die Weinsäure gestellt; sie gehört, wie man sieht, eigentlich in die Abtheilung von Säuren, welche Sauerstoff und Wasserstoff in dem Verhältniß der Wasserbildung enthalten. Daher ist sie dort noch einmal aufgeführt. Uebrigens würde sie polymer seyn mit der Chinasäure (S. No. 32). Von den brenztraubensauren Salzen giebt es zwei isomere Modificationen (XXXVI. 12).

17. *Zuckersäure*. Auf die Verschiedenheit der Aepfelsäure und der aus Zucker (oder Stärkmehl) durch Oxydation mit Salpetersäure entstehenden Säure hat zuerst Trommsdorff (dessen neues Journal, Bd. XX St. 2 S. 1) aufmerksam gemacht. Der von Guérin vorgeschlagene Name, *acide oxalhydrique*, bezieht sich darauf, daß man diese Säure betrachten kann als eine Verbindung von Oxalsäure und Wasserstoff.

18. *Schleimsäure*. Neuerlich hat Hr. Malaguti auch eine *Para-Schleimsäure* entdeckt. Man erhält sie, wenn man in siedendes Wasser bis zur Sättigung Schleimsäure löst, die Flüssigkeit eintrocknet, den Rückstand mit Weingeist behandelt (worin die Schleimsäure unlöslich ist) und die Lösung an der Luft abdampfen läßt. Dadurch erhält man die neue Säure in rechtwinkligen Blättchen krystallisirt. Die Para-Schleimsäure ist saurer als die Schleimsäure und auch löslicher in Wasser. 100 Th. Wasser von gewöhnlicher Temperatur lösen 1,359 Th. Säure, 100 Th. siedendes Wasser lösen 5,8 Th. (von der Schleimsäure nur 1,5). Außerdem unterscheidet sie sich von der Schleimsäure dadurch, daß

sie nicht wie diese in salpetersaurem Quecksilberoxydul und Silberoxyd augenblicklich einen leichten Niederschlag hervorbringt, sondern erst nach längerer Zeit einen körnigen.

Für sich getrocknet bei 100° , der Analyse unterworfen, gab sie in Hundert: 34,62 Kohlenstoff, 4,86 Wasserstoff und 60,52 Sauerstoff, genau entsprechend der Formel für die Schleimsäure: $C_6H_{10}O_8$.

Eine Auflösung von Para-Schleimsäure in siedendem Wasser setzt beim Erkalten merkwürdigerweise wieder Schleimsäure ab, die sich in Alkohol nicht löst. Sättigt man eine siedende Lösung von Para-Schleimsäure mit Kali oder Natron, trocknet ein und löst den Rückstand auf, so enthält die Flüssigkeit schleimsaures Kali (Natron), erkennbar an seiner geringeren Löslichkeit, eine Eigenschaft, die auch andere schleimsaure Salze besitzen, mit Ausnahme des Ammoniaksalzes, welches leichter löslich ist als das para-schleimsaure Ammoniak, das wenigstens, ohne merklichen Verlust, lange mit Wasser gekocht werden kann.

Bei trockner Destillation giebt die Para-schleimsäure die gewöhnliche Brenzschleimsäure. (Annal. d. Pharm. XV. 179.)

21. Die *Metamekonsäure* ($C_6H_4O_5$) ist *Mekonsäure* ($C_7H_4O_7$) minus *Kohlensäure* (CO_2), und entsteht auch unter Kohlensäure-Entwicklung, wenn man Mekonsäure für sich mit Wasser kocht, oder ihr Kali- oder Kalksalz siedend mit Salzsäure zersetzt.

22. Die *Pyromekonsäure* (für sich $C_{10}H_8O_6$) entsteht in der Hitze aus 2 At. *Mekonsäure* ($C_{14}H_8O_{14}$) durch Verlust von 4 At. Kohlensäure (C_4O_4), — eben so aus 1 Atom *Metamekonsäure* ($C_{12}H_8O_{10}$) durch Verlust von 2 At. Kohlensäure (C_2O_4).

23) *Mechloinsäure*. Eine neue von Courbe durch Einwirkung von Chlor auf das Mekonin erhaltene Säure. S. Mekonin, No. 243.

24 bis 28) *Gerbsäure*, in Wasser gelöst, geht unter Absorption von Sauerstoff und Aufstossung eines gleich-grossen Volums Kohlensäure in Gallussäure über.

Gallussäure, bis 210° oder 215° , giebt, unter Kohlensäure-Entwicklung, sublimirte *Pyrogallussäure*; dieselbe, bis 240° oder 250° erhitzt, hinterlässt, unter Entweichung von Kohlensäure und Wasser, *Metagallussäure*. Analog verhält sich die *Gerbsäure*.

Pyrogallussäure, bis 250° erhitzt, hinterlässt, unter Entweichung von Wasser, *Metamekonsäure*.

Ellagsäure bildet sich an der Luft aus einem Galläpfelaufguss.

Bezeichnet man 1 Atom

Gerbsäure	mit a	Pyrogallussäure	mit d
tröckner Gallussäure	- b	Metagallussäure	- e
krystall.	- b'	Sauerstoff	- o
Ellagsäure	- c	Kohlensäure	- k
		Wasser	- w

so hat man folgende Relationen:

$$2b' = a + 8o - 4k$$

$$4e = 3a - 6k - 8w$$

$$c = b - w$$

$$d = b - k$$

$$\frac{1}{2}e = b - k - w$$

und daraus:

$$c - k = \frac{1}{2}e ; 8b - 2k = 3a.$$

Pelouze verdanken wir die Bestätigung und Erweiterung der schönen, zuerst von Robiquet bei der Mekonsäure beobachteten Thatsache, dass eine nicht flüchtige Säure, bei Erhitzung für sich, blofs durch Abgabe von Wasser oder Kohlensäure oder von beiden zugleich, also ohne Verkohlung und Bildung von brenzlichen Oelen, eine neue (sogenannte brenzliche) Säure erzeugen kann. So schön auch diese Entdeckung als Thatsache ist, so kann sie doch nicht als allgemeines Gesetz für die brenzlichen Säuren gelten. Denn erstlich lässt

sich jede Substanz als entstanden denken aus irgend einer andern durch Subtraction (oder Addition) einer gewissen Anzahl Atome von Wasser oder Kohlensäure oder beiden zugleich (wie XXXI. 212 ausführlich gezeigt worden ist); zweitens berechtigt uns die Entdeckung der Fumarsäure zu dem, auch ohnehin sehr einleuchtenden Schluß, daß die brenzlichen Säuren gar keine Verbindungen *sui generis* ausmachen, daß wir im Gegentheil in Zukunft noch manche der sogenannten brenzlichen Säuren fertig gebildet in der Natur antreffen, und umgekehrt auch manche der aus Naturkörpern abzuscheidenden Säuren durch trockne Destillation anderer Säuren dargestellt sehen werden; und drittens lehrt bereits die Erfahrung, daß auch andere Körper als Säuren (z. B. die *One*, No. 178) auf obige Weise gebildet werden.

29. *Ulmsäure*. Die angegebene, von Boullay herrührende Formel ist von Pelouze für unrichtig erklärt worden (XXXVI. 49). Indefs hat Malaguti neuerlich für diese Säure wiederum dieselbe Zusammensetzung gefunden. Siehe dessen Aufsatz in diesem Bande.

30. *Essigsäure*. S. Aceton No. 184.

31. *Milchsäure* (*acide nancéique* von Braconnot). Die Eigenthümlichkeit derselben, in ihre Salze (selbst in ihr Silbersalz) ein Atom Wasser aufzunehmen, welches sie isolirt, im sublimirten und krystallisirten Zustand nicht enthält, steht bis jetzt ohne Analogie da, und giebt ein lehrreiches Beispiel, wie sehr bei Säuren und überhaupt bei allen Substanzen organischen Ursprungs auf den Wassergehalt zu achten ist. — Die an Basen gebundene Milchsäure ist isomer mit dem an Bleioxyd gebundenen Rohrzucker (S. No. 120).

32. *Chinasäure*. Nach Liebig's Analyse würde die Chinasäure polymer seyn mit der *Brenzweinsäure* (No. 15), d. h. sie würde, bei gleicher Zusammensetzung mit dieser, ein verschiedenes Atomgewicht haben.

33. *Benzoësäure*. Siehe No. 196.

34. *Zimmtsäure*. S. No. 201.

35. *Spiroylsäure*, sie gehört eigentlich in die Klasse der Säuren, die weniger Wasserstoff enthalten als zur Wasserbildung mit dem vorhandenen Sauerstoff nöthig ist. Ihrer sonstigen Analogie wegen mit der Benzoë- und der Zimmtsäure wurde sie indels neben diese gestellt. Siehe übrigens No. 207. Die Abweichung der hier für die Säure aufgestellten Formel von der in der Originalabhandlung (XXXVI. 395) gegebenen, rührt daher, daß in dieser die von Gmelin eingeführten Atomgewichte gebraucht sind.

36. Die *Korksäure* ist von der *Buttersäure* (No. 37) nur durch einen Mehrgehalt von einem Atom Wasserstoff unterschieden.

38. *Kamphersäure*. Liebig selbst giebt die Formel $C_{10}H_{15}O_5$; die in der Tafel angegebene hat Dumas aus Liebig's Analyse abgeleitet. Nach dieser entsteht die Säure einfach aus der Oxydation des Kamphers.

39. *Caincasäure*. Die bis jetzt freilich nur für sich analysirte Säure würde bloß $\frac{1}{3}$ Atom Sauerstoff weniger enthalten als die Kamphersäure.

40. *Fettsäure*. Diese Säure ist nach Dumas Analyse (die man in diesem Bande findet) von der Kamphersäure nur durch einen Mindergehalt von 2 At. Sauerstoff verschieden. Sie ist demnach gewissermaßen eine kampherige Säure. Da bei der Behandlung des Kamphers mit Salpetersäure, vor seiner Umwandlung in Kamphersäure, verschiedene intermediäre Producte entstehen, so könnte man unter diesen möglicherweise auch Fettsäure oder ihres Isomeres finden.

40. 42. 43. *Silvinsäure*, *Pininsäure* (die beiden Bestandtheile des Kolophons) und die *Copaivsäure* (das krystallisirte Copaivharz) haben, nach H. Rose, gleiche Zusammensetzung wie der Kampher, und sind, wenn man $C_{10}H_{16}$ als Radical betrachtet, nur durch Sauerstoffgehalt und Atomengewicht verschieden von der Kampher-, Cainca- und Fettsäure. Nach einer neueren Analyse von

H. Trommsdorff und Liebig bestehen jedoch die *Silvin-* und *Pininsäure* aus $C_{40}H_{60}O_4$. Siehe No. 166. 167. 168.

44. *Valeriansäure*. Diese Säure, die *Fettsäure* und die *Phocensäure* sind nur durch ihren Wasserstoffgehalt von einander verschieden.

45 bis 50. Den unter diesen Nummern angeführten *fetten Säuren* werden auch wohl (z. B. in Gmelin's Lehrbuch) etwas andere als die in der Tafel enthaltenen Formeln gegeben, was davon herrührt, daß Chevreul's Resultate mehr als einer Auslegung fähig sind. So findet man folgende Angaben:

Phocensäure	$C_{10}H_{14}O_3$	Oelsäure	$C_{35}H_{58}O_{2\frac{1}{2}}$
Capronsäure	$C_{12}H_{19}O_3$	Margarinsäure	$C_{35}H_{64}O_3$
Caprinsäure	$C_{19\frac{1}{2}}H_{29}O_3$	ditto	$C_{35}H_{65}O_3$
		Talgsäure	$C_{35}H_{68}O_{2\frac{1}{2}}$

Eine sorgfältige Wiederholung der Analysen dieser Säuren im Zustande möglichster Reinheit dürfte wohl nicht überflüssig seyn. In neuerer Zeit sind wenigstens Substanzen mehrfach untersucht, deren Zusammensetzung minder zweifelhaft war als die obiger Säuren.

Alle diese Säuren scheinen wasserfrei und fertig gebildet, aber an organische Basen (z. B. Oelsüßs) gebunden in den verschiedenen Fetten vorzukommen. Die Fette wären demnach Gemische oder Gemenge mehrerer solcher organischen Salze, und der Verseifungsproceß wäre eine einfache Uebertragung, ihrer fetten Säuren an Kali oder eine andere unorganische Base. Man kann aber auch, wie es bisher gewöhnlich geschah, die fetten Säuren und das Oelsüßs als Producte der Einwirkung des Kalis betrachten. S. Stearin (No. 230), Glycerin (No. 229), Stearon, Margaron, Oleon (No. 181).

51. Die *Roccellsäure*, die *ölige Opiumsäure* und die *Aldehydsäure* (No. 106), so wie der *Ameisenäther*, der *Essigäther*, das *Pfeffermünzstearopten* (No. 227),

das *Veilchenwurzöl* (No. 228) und der *Glycerin* (No. 229) wären nur durch Sauerstoffgehalt und Atomgewicht verschieden; dabei ist indess nicht zu übersehen, daß die beiden ersten Säuren bis jetzt nur für sich analysirt sind.

55) *Picrotoxinsäure*. Diese Säure ist dieselbe Substanz, welche von ihrem Entdecker Boullay mit dem Namen Picrotoxin belegt und für ein Alkali ausgegeben wurde. Die HH. Pelletier und Couërbe nennen sie (in einem in den *Annal. de chim. et de phys.* T. LIV p. 178 enthaltenen Aufsatz) eine Säure, weil sie sich mit Bleioxyd verbindet. Die Analyse, worauf sich die angeführte Formel stützt, ist ohne alles Detail gegeben, und verdient (wie im Grunde alle, die von dem genannten Herrn ausgegangen sind, da die bis jetzt einer Prüfung unterworfenen sich immer als falsch erwiesen haben) gar kein Zutrauen. Des Vergleiches halber ist die, ohne Zweifel zuverlässigere Analyse des Hrn. Dr. Oppermann daneben gestellt. (S. übrigens No. 249). Wie nachlässig die HH. P. und C. arbeiteten kann man unter andern daraus sehen, daß sie für die Bleioxydverbindung in zwei Versuchen folgende Resultate erhielten:

	I.	II.
Bleioxyd	100	100
Picrotoxin	108	122

56. *Hypopicrotoxinsäure* ist in den Schalen der Frucht von *Menispermum cocculus* enthalten (während das Picrotoxin sich in dem Kerne findet). Nach den HH. Pelletier und Couërbe erhält man sie, wenn man die gestoßenen Schalen mit siedendem Alkohol auszieht, die Flüssigkeit erkalten läßt, damit sich das darin vorhandene Wachs ausscheide, nach Absonderung dieses zur Salbenconsistenz eindunstet, und den Rückstand erstlich mit gesäuertem Wasser (welches Menispermin aufnimmt) und dann mit Aether auszieht. Was nun zurückgeblieben ist, stellt die neue Säure dar. Sie ist von Gummi-

consistenz, braun, unlöslich in Aether und siedendem Wasser, löslich dagegen in einer alkalischen Flüssigkeit und daraus durch Säuren fällbar. Das Resultat der Analyse und die demselben sehr gezwungen angepasste Formel wird von den HH. P. und C. folgendermassen angegeben.

	Gefunden.	Berechnet.	Atome.
Kohlenstoff	64,14	63,60	11
Wasserstoff	6,09	6,13	13
Sauerstoff	29,77	30,27	4.

Ueberdies wurde die Säure nur für sich analysirt, so dass man über ihre Zusammensetzung eigentlich gar nichts weifs.

57. Von der *Anchusasäure* gilt dasselbe.

58. *Aesculsäure* (Acide ésculique), eine Säure, die Fremy kürzlich in den *Annal. de chim. et de phys.* (T. LVIII p. 101) beschrieben hat. Nachstehendes ist eine abgekürzte Uebersetzung der von ihm bekannt gemachten Notiz.

Wenn man gepülverte Rofskastanien kalt mit Alkohol behandelt, so entzieht man ihnen einen scharfen Stoff, und bei Abdampfung giebt der Alkohol eine gallertartige schwach gelbe Masse, welche folgende Eigenschaften besitzt. Sie ist in allen Verhältnissen löslich in Wasser, und diese Lösung giebt beim Schütteln viel Schaum; sie ist auch löslich in Alkohol, aber desto weniger, je stärker dieser ist, dagegen unlöslich in Aether; durch Salpetersäure wird sie in ein gelbes Harz verwandelt. Diese Eigenschaften sind ganz dieselben, welche Bussy am *Saponin* aus der *Gypsophila Struthium* (Saponaire d'Egypte) aufgefunden hat. Ueberdies besitzen beide Substanzen, wie man sogleich sehen wird, die Eigenschaft, Aesculsäure zu liefern. Die Rofskastanien enthalten also Saponin, nur unreineres als die ägyptische Saponaria; überdies enthalten sie eine mit Aether leicht ausziehbare

fettige Substanz, und einen sehr bitteren Stoff, der in Wasser löslich ist, und daraus in schönen Schüppchen krystallisirt.

Wenn man das Saponin der Rofskastanie mit einer Säure, z. B. mit Chlorwasserstoffsäure, behandelt, so erzeugt sich in der Kälte anfangs kein Niederschlag, aber bald trübt sich die Flüssigkeit und setzt eine weiße Substanz ab, die saure Eigenschaften besitzt. Derselbe Niederschlag erzeugt sich augenblicklich, wenn man erhitzt. In kaltem Wasser löst er sich kaum, und er kann also damit gewaschen werden; aber in Alkohol ist er sehr löslich und krystallisirt daraus in kleinen körnigen Krystallen. Diefs ist die Säure, welche Hr. Fremy *Aesculsäure* nennt, von *Aesculus hippocastanum*.

Um sie rein zu erhalten muß man das Saponin der Rofskastanie kalt, oder besser warm mit Kalilauge behandeln. Es bildet sich dabei eine Verbindung des im Saponin enthaltenen gelben Farbstoffs mit dem Kali und aesculsaures Kali. Erstere ist selbst in schwachem Alkohol unlöslich, letzteres dagegen löst sich darin sehr leicht und krystallisirt daraus sehr gut. Darauf behandelt man das Kalisalz mit einer Säure, die daraus die Aesculsäure abscheidet.

So bereitet, ist die Säure ohne Geschmach, kaum löslich in siedendem Wasser, unlöslich auch in Aether, aber sehr löslich in Alkohol. Sie schmilzt nur, indem sie sich zersetzt, und bei der trocknen Destillation giebt sie keinen eigenthümlichen Körper. Mit Salpetersäure behandelt, giebt sie, unter Entwicklung von salpetrigem Dampf, ein gelbes Harz. Ihre Salze werden durch Kohlensäure zersetzt.

Die Aesculsäure gab bei mehrmaliger Analyse (von der indess das Detail nicht angegeben wird. P.) folgende Resultate:

	Gefunden		Berechnet.	Atome.
	Säure für sich.	im Blei- salz.		
Kohlenstoff	57,260	57,3	57,20	26
Wasserstoff	8,352	8,6	8,26	92
Sauerstoff	34,388	34,1	34,54	24.

Die Aesculsäure verliert also, wie hieraus hervorgeht, bei der Verbindung mit Basen kein Wasser. Ihr Atomgewicht, aus dem Silber- und Bleisalz berechnet, ist 6944, entsprechend der Formel $C_{26}H_{92}O_{24}$ ($C=76,4$).

Die einzigen löslichen Salze der Aesculsäure sind die mit Kali, Natron und Ammoniak. Aus Wasser krystallisiren diese nicht, sondern gestehen zu einer Gallerte; allein aus einem Gemisch von 1 Th. Wasser und 2 Th. Alkohol krystallisiren sie in schönen perlmutterartigen Schüppchen. Das Baryt-, Strontian-, Kalk-, Bleioxyd- und Kupferoxydsalz sind unlöslich in Wasser; allein sie alle lösen sich in wässrigem Alkohol (nicht in dem von 40°) und krystallisiren selbst daraus. Es ist sehr schwer, durch Doppelzersetzung neutrale äsculsaure Salze zu erhalten; es sind fast immer saure Salze. Auch das Kali-, Natron- und Ammoniaksalz enthalten 2 At. Säure.

Das Saponin aus der ägyptischen Saponaria verhielt sich bei gleicher Behandlung eben so wie das Saponin aus der Rofskastanie. Durch eine heisse Säure ward Aesculsäure daraus gefällt, die im Wasser unlöslich war, sich dagegen in Alkohol löste und daraus krystallisirte, und endlich durch Salpetersäure in ein gelbes Harz verwandelt ward. Analysirt gab diese Säure:

Kohlenstoff 56,91 ; Wasserstoff 8,64 ; Sauerstoff 34,45 also dieselbe Zusammensetzung wie die Säure aus der Rofskastanie. Indefs erhält man diese Säure aus dem Saponin der Rofskastanie weit leichter, z. B. nach Behandlung mit Kali, schon in der Kälte mit Säuren, und selbst durch die voltasche Säule, was mit dem Saponin der Saponaria nicht so der Fall ist.

Nach Bussy besteht das Saponin der Saponaria aus

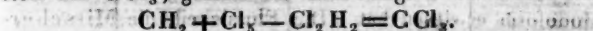
$C_{26}H_{46}O_{16}$; es würde also 4 At. Sauerstoff mehr enthalten als die Aesculsäure; indess ist wegen der UnkrySTALLISIRBARKEIT und sonstiger Schwierigkeit, diesen Stoff rein zu erhalten und zu verbrennen, auf diese Analyse kein großes Gewicht zu legen.

60. *Kohlenschwefelwasserstoffsäure*, von Zeise entdeckt und Säure des rothwerdenden Salzes genannt, ist eine Verbindung von Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff, und entsteht, an Ammoniak gebunden, wenn ein mit Ammoniakgas geschwängelter Alkohol mit Schwefelkohlenstoff vermischt wird. Zugleich bildet sich das Ammoniaksalz der Schwefelwasserstoff-Schwefelblausäure (No. 301) und vielleicht auch der Xanthogensäure. Die Reaction bei diesem Vorgang ist sehr verwickelt und läßt sich bis jetzt nur vermuthungsweise angeben. Die Salze dieser Säure sind Schwefelsalze, d. h. enthalten in der Base Schwefel statt Sauerstoff.

61. *Xanthogensäure* bildet sich, an Kali gebunden, wenn eine alkoholische Kalilösung mit Schwefelkohlenstoff gesättigt wird. Im isolirten Zustande ist die Säure als eine Verbindung von Alkohol ($C_4H_8 \cdot H_4O_2$) und Schwefelkohlenstoff anzusehen, und sie zerfällt auch in diese Körper, wenn sie nach der Abscheidung aus einem ihrer Salze bis 24° C. erwärmt wird. In ihren Salzen enthält sie ein Atom Wasser weniger, und kann als eine Verbindung von Aether ($C_4H_8 \cdot H_2O$) und Schwefelkohlenstoff betrachtet werden. Die Salze dieser Säure sind ohne Zweifel Sauerstoffsalze.

62. *Chlorkohlenstoff*. Mit Sicherheit lassen sich bis jetzt nur zwei Stufen desselben annehmen, der feste und der flüssige. Der feste Chlorkohlenstoff entsteht nach Faraday, wenn im Sonnenlicht ölbildendes Gas und Chlorgas zusammengebracht werden. Dabei werden 5 Vol. Chlorgas (Cl_2) von einem Volum ölbildendes Gas (CH_2) absorbirt, unter Bildung von 4 Vol. Chlorwas-
ser-

serstoffgas (Cl_2H_2). Demnach besteht der Chlorkohlenstoff aus CCl_3 , gemäß der Gleichung:



Nach Dumas's Substitutionstheorie (No. 111) würde hier erst CH_2Cl , d. h. Chloräther (No. 80) entstehen, und dieser dann durch Aufnahme von Cl_2 und Abgabe des Aequivalents H_2 (durch andere Cl_2 als Cl_2H_2 fortgeführt) in CCl_3 übergehen.

Der flüssige Chlorkohlenstoff (CCl_2) entsteht, wenn der feste durch ein glühendes Porcellanrohr getrieben wird. Er giebt dabei ein Atom Chlor ab.

Der einmal zufällig von Julin erhaltene Chlorkohlenstoff ist, nach Faraday, CCl . So lange man ihn indeß nicht beliebig darstellen kann, darf er auch wohl nicht mit Sicherheit aufgestellt werden.

Ein vierter intermediärer Chlorkohlenstoff von flüssiger Gestalt, entstehend bei der Destillation des Alkohols mit Chlorkalk, für den Liebig (XXIV. 259) die Zusammensetzung C_2Cl_3 gefunden hat, ist von Dumas (XXXI. 652) für identisch erklärt mit seinem Chloroform $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_6$ (No. 108).

63. *Bromkohlenstoff.* Die für den festen (durch Einwirkung des Broms auf Alkohol entstehenden) Bromkohlenstoff angeführte Zusammensetzung hat Löwig späterhin für einen flüssigen Bromkohlenstoff gegeben (XXVII. 622), der aber vermuthlich mit Dumas's Bromoform (No. 109) identisch ist. Was Serullas's flüssiger Bromkohlenstoff ist (XV. 70), muß bis jetzt dahin gestellt bleiben. Er erhielt ihn, indem er Brom auf seinen festen Jodkohlenstoff wirken ließ; da aber von diesem durch Dumas (XXXI. 655) erwiesen worden, daß er Jodoform ist, so könnte der Serullas'sche Bromkohlenstoff leicht Bromoform seyn. Leider hat Dumas die Eigenschaften seines Bromoforms so gut wie gar nicht angegeben, so daß also nicht einmal ein entfernter Vergleich beider Körper möglich ist.

Poggendorff's Annal. Bd. XXXVII. 201. 202. 203. 204. 205. 206. 207. 208. 209. 210. 211. 212. 213. 214. 215. 216. 217. 218. 219. 220. 221. 222. 223. 224. 225. 226. 227. 228. 229. 230. 231. 232. 233. 234. 235. 236. 237. 238. 239. 240. 241. 242. 243. 244. 245. 246. 247. 248. 249. 250. 251. 252. 253. 254. 255. 256. 257. 258. 259. 260. 261. 262. 263. 264. 265. 266. 267. 268. 269. 270. 271. 272. 273. 274. 275. 276. 277. 278. 279. 280. 281. 282. 283. 284. 285. 286. 287. 288. 289. 290. 291. 292. 293. 294. 295. 296. 297. 298. 299. 300. 301. 302. 303. 304. 305. 306. 307. 308. 309. 310. 311. 312. 313. 314. 315. 316. 317. 318. 319. 320. 321. 322. 323. 324. 325. 326. 327. 328. 329. 330. 331. 332. 333. 334. 335. 336. 337. 338. 339. 340. 341. 342. 343. 344. 345. 346. 347. 348. 349. 350. 351. 352. 353. 354. 355. 356. 357. 358. 359. 360. 361. 362. 363. 364. 365. 366. 367. 368. 369. 370. 371. 372. 373. 374. 375. 376. 377. 378. 379. 380. 381. 382. 383. 384. 385. 386. 387. 388. 389. 390. 391. 392. 393. 394. 395. 396. 397. 398. 399. 400. 401. 402. 403. 404. 405. 406. 407. 408. 409. 410. 411. 412. 413. 414. 415. 416. 417. 418. 419. 420. 421. 422. 423. 424. 425. 426. 427. 428. 429. 430. 431. 432. 433. 434. 435. 436. 437. 438. 439. 440. 441. 442. 443. 444. 445. 446. 447. 448. 449. 450. 451. 452. 453. 454. 455. 456. 457. 458. 459. 460. 461. 462. 463. 464. 465. 466. 467. 468. 469. 470. 471. 472. 473. 474. 475. 476. 477. 478. 479. 480. 481. 482. 483. 484. 485. 486. 487. 488. 489. 490. 491. 492. 493. 494. 495. 496. 497. 498. 499. 500. 501. 502. 503. 504. 505. 506. 507. 508. 509. 510. 511. 512. 513. 514. 515. 516. 517. 518. 519. 520. 521. 522. 523. 524. 525. 526. 527. 528. 529. 530. 531. 532. 533. 534. 535. 536. 537. 538. 539. 540. 541. 542. 543. 544. 545. 546. 547. 548. 549. 550. 551. 552. 553. 554. 555. 556. 557. 558. 559. 560. 561. 562. 563. 564. 565. 566. 567. 568. 569. 570. 571. 572. 573. 574. 575. 576. 577. 578. 579. 580. 581. 582. 583. 584. 585. 586. 587. 588. 589. 590. 591. 592. 593. 594. 595. 596. 597. 598. 599. 600. 601. 602. 603. 604. 605. 606. 607. 608. 609. 610. 611. 612. 613. 614. 615. 616. 617. 618. 619. 620. 621. 622. 623. 624. 625. 626. 627. 628. 629. 630. 631. 632. 633. 634. 635. 636. 637. 638. 639. 640. 641. 642. 643. 644. 645. 646. 647. 648. 649. 650. 651. 652. 653. 654. 655. 656. 657. 658. 659. 660. 661. 662. 663. 664. 665. 666. 667. 668. 669. 670. 671. 672. 673. 674. 675. 676. 677. 678. 679. 680. 681. 682. 683. 684. 685. 686. 687. 688. 689. 690. 691. 692. 693. 694. 695. 696. 697. 698. 699. 700. 701. 702. 703. 704. 705. 706. 707. 708. 709. 710. 711. 712. 713. 714. 715. 716. 717. 718. 719. 720. 721. 722. 723. 724. 725. 726. 727. 728. 729. 730. 731. 732. 733. 734. 735. 736. 737. 738. 739. 740. 741. 742. 743. 744. 745. 746. 747. 748. 749. 750. 751. 752. 753. 754. 755. 756. 757. 758. 759. 760. 761. 762. 763. 764. 765. 766. 767. 768. 769. 770. 771. 772. 773. 774. 775. 776. 777. 778. 779. 780. 781. 782. 783. 784. 785. 786. 787. 788. 789. 790. 791. 792. 793. 794. 795. 796. 797. 798. 799. 800. 801. 802. 803. 804. 805. 806. 807. 808. 809. 810. 811. 812. 813. 814. 815. 816. 817. 818. 819. 820. 821. 822. 823. 824. 825. 826. 827. 828. 829. 830. 831. 832. 833. 834. 835. 836. 837. 838. 839. 840. 841. 842. 843. 844. 845. 846. 847. 848. 849. 850. 851. 852. 853. 854. 855. 856. 857. 858. 859. 860. 861. 862. 863. 864. 865. 866. 867. 868. 869. 870. 871. 872. 873. 874. 875. 876. 877. 878. 879. 880. 881. 882. 883. 884. 885. 886. 887. 888. 889. 890. 891. 892. 893. 894. 895. 896. 897. 898. 899. 900. 901. 902. 903. 904. 905. 906. 907. 908. 909. 910. 911. 912. 913. 914. 915. 916. 917. 918. 919. 920. 921. 922. 923. 924. 925. 926. 927. 928. 929. 930. 931. 932. 933. 934. 935. 936. 937. 938. 939. 940. 941. 942. 943. 944. 945. 946. 947. 948. 949. 950. 951. 952. 953. 954. 955. 956. 957. 958. 959. 960. 961. 962. 963. 964. 965. 966. 967. 968. 969. 970. 971. 972. 973. 974. 975. 976. 977. 978. 979. 980. 981. 982. 983. 984. 985. 986. 987. 988. 989. 990. 991. 992. 993. 994. 995. 996. 997. 998. 999. 1000.

64. *Jodkohlenstoff*. Einen festen kennen wir noch nicht, da Serullas's fester Jodkohlenstoff sich als Jodoform erwiesen hat. Die Flüssigkeit, die Mitscherlich (XI. 164) und Serullas (XV. 72) durch Destillation des Jodoforms mit Quecksilber erhielten, könnte dagegen wohl flüssiger Jodkohlenstoff seyn.

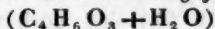
65. *Methylen*. Das von Dumas und Peligot bis jetzt nur vorausgesetzte, vermuthlich gasförmige Radical des Holzgeistes und seiner Verbindungen, von gleicher Zusammensetzung, aber halber Dichtigkeit wie das ölbildende Gas. Statt dieses Radicals könnte man auch für alle die Verbindungen von No. 66 bis 78 eins von der Zusammensetzung C_2H_6 annehmen. Wir wollen dies für den Augenblick *Methyl* nennen. Dann wäre:

Holzäther=Methyloxyd	$=C_2H_6 \cdot O$
Holzgeist=Methyloxyhydrat	$=C_2H_6O \cdot H_2O$
Chlorwasserstoff-Methylen=Methylchlorid	$=C_2H_6 \cdot Cl_2$
Oxalsaurer Holzäther=Oxalsaures Methyloxyd	$=C_2H_6O \cdot C_2O_3$

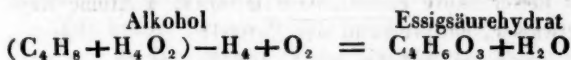
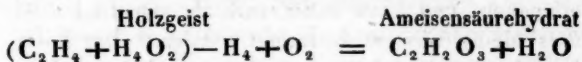
u. s. w.

Ob diese oder die in der Tafel befolgte, von Dumas gegebene Ansicht die richtigere sey, darüber kann die heutige Chemie noch nicht entscheiden, selbst wenn, wie Dumas sehr richtig bemerkt, in diesem Augenblick das Methylen dargestellt würde, da die Existenz des ölbildenden Gases zur Lösung der ähnlichen Streitfrage beim Alkohol durchaus nichts beigetragen hat. Für beide Ansichten lassen sich Wahrscheinlichkeitsgründe anführen, gegen beide aber eben so viele. Bis jetzt ist es gleichgültig, für welche Ansicht man sich zugethan erklären will. Hier wurde die von Dumas angenommene beibehalten. Gut ist es aber auch, sich mit der andern zu befreunden. Das Methyl würde übrigens halb so viel Kohlenstoff enthalten als das gleichfalls hypothetische Radical *Aldehyden* (No. 102).

66. *Methylenbihydrat* (Holzgeist) ist in Bezug auf sein Radical, das Methylen, ganz dem Alkohol analog zusammengesetzt, und bildet auch eine ganz analoge Reihe von Verbindungen wie dieser. In Dampfgestalt mit Luft und Platinschwarz in Berührung gebracht, giebt der Holzgeist ($C_2H_4 + H_4O_2$), indem derselbe 4 Atome Wasserstoff verliert und 2 Atome Sauerstoff aufnimmt, *Ameisensäurehydrat* ($C_2H_2O_3 + H_2O$); während der Alkohol unter gleichen Umständen *Essighydrat*



liefert. Uebersichtlich zeigen dies folgende Gleichungen:



So stellt es Dumas dar. Beim Alkohol bildet sich indess auch Acetal, der jedoch auch durch einen ähnlichen Vorgang entstehen könnte (Siehe No. 107). Ob der Holzgeist einen dem Acetal analogen Körper bildet, ist noch nicht untersucht. (Siehe übrigens No. 89.)

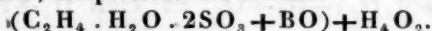
Sehr abweichend von Dumas's Angabe ist die von Liebig (XXVII. 614) gefundene Zusammensetzung des Holzgeistes. Während dieser Körper, nach Dumas, die empirische Formel $= C_2H_8O_2$ besitzt, ist er, nach Liebig, C_2H_5O . Vermuthlich sind nicht gleiche Substanzen analysirt.

67. *Methylenhydrat* ist der Aether des Methylens, und könnte daher kurzweg *Holzäther* genannt werden. Dieser (in gewöhnlicher Temperatur und unter gewöhnlichem Druck indess gasförmige) Aether schließt dieselben Atome in gleicher Anzahl ein wie der gewöhnliche Alkohol; hat auch dieselbe Dichte wie dieser in Dampfgestalt, ist also mit ihm *isomer* oder *metamer* (S. Berzelius, XXVI. 320).

71. *Schwefelsaures Methylen* ist dem schweren Weinöl

des Alkohols analog, und als eine neutrale Verbindung von Holzäther und Schwefelsäure zu betrachten. Durch Wasser, besonders rasch durch siedendes, wird es zersetzt. Die Schwefelsäure verliert die Hälfte ihres Holzäthers und ist dadurch in *Methylenschwefelsäure* übergehend, während der ausgeschiedene Holzäther Wasser aufnimmt und sich dadurch in Holzgeist umwandelt.

73. *Methylenschwefelsäure* ist der Weinschwefelsäure analog (die Analoga zu der *Aethion-* und *Isäthionsäure* (No. 94. 95) sind noch nicht dargestellt); sie enthält doppelt so viel Schwefelsäure als die vorige Verbindung, und kann daher auch als saures schwefelsaures Methylenhydrat betrachtet werden. Das Barytsalz dieser Säure enthält, nach Dumas, 4 Atome Krystallwasser, entsprechend der Formel:

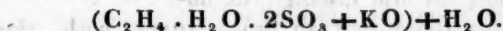


Andere methylen Schwefelsäure Salze hat Dumas bis jetzt noch nicht dargestellt. Indefs hat Hr. Kane zu Dublin, bei der im August vorigen Jahres daselbst gehaltenen Versammlung britischer Naturforscher, einige dieser Salze kennen gelehrt (*L'Institut*, No. 137 p. 415.) Analysirt wurden von ihm (außer dem Barytsalz, daß er wie Dumas zusammengesetzt fand) das Kali-, das Kalk- und das Bleisalz. Darnach besteht das aus:

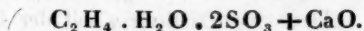
	Kalisalz,	Kalksalz,	Bleisalz,
Basis	29,51	21,41	49,76
Schwefelsäure	50,10	60,25	35,99
Methylenäther	14,39	18,34	9,81
Krystallwasser	6,00	00,00	4,50
	100,00	100,00	100,00.

Das *Kalisalz* krystallisirt in perlmutterartig glänzenden rhomboidalen Tafeln, ist aber zerfließlich. Erhitzt giebt es Wasser, neutrales schwefelsaures Methylen und Kohlensäure, dabei neutrales schwefelsaures Kali, ge-

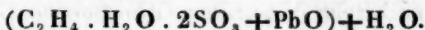
menget mit Kohle, zurücklassend. Es enthält Krystallwasser, und entspricht der Formel:



Das *Kalksalz* krystallisirt in *wasserfreien*, aber zerfließlichen Octaëdern. Seine Zusammensetzung ist:



Das *Bleisalz* ist ebenfalls sehr zerfließlich, und zerfällt leicht in schwefelsaures Bleioxyd und neutrales schwefelsaures Methylen. Es enthält Krystallwasser und entspricht der Formel:



Zuweilen glaubte Hr. K. auch ein Salz in tafelförmigen Krystallen mit 2 At. Krystallwasser zu erhalten.

Die beiden letzten Salze erhielt er, indem er Holzgeist mit gleichem Gewicht Schwefelsäure vermischte und die Flüssigkeit mit kohlensaurem Bleioxyd oder Baryt neutralisirte. Aus dem Baryt- und Bleisalz stellte er andere Salze durch doppelte Wahlverwandschaft dar, namentlich das Kupfer-, Nickel-, Natron-, Ammoniak-, Kalk-, Talk-, Thonerde- und Eisensalz, von denen in genannter Quelle indess nur gesagt wird, dafs sie über Schwefelsäure effloresciren und ihr Wasser verlieren.

73. Das *salpetersaure Methylen* ist nicht dem Salpeteräther des Alkohols analog, da es, nach Dumas, wirkliche Salpetersäure enthält. Doch scheint er selbst seiner Sache nicht ganz gewifs zu seyn.

74. Das *oxalsaure Methylen*:

$C_2H_4 \cdot H_2O + C_2O_3 = C_4H_6O_4 = C_4H_4O_3 + H_2O$,
wäre isomer mit der wasserhaltigen Bernsteinsäure (No. 6). Methylenoxalsäure ist noch nicht dargestellt.

75. Das *essigsäure Methylen*:

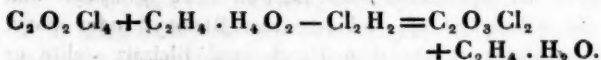
$C_2H_4 \cdot H_2O + C_4H_6O_3 = C_6H_{12}O_4 = C_4H_8 \cdot H_2O$
 $+ C_2H_2O_3$,
wäre isomer mit dem Ameisenäther (No. 101 b.).

76 Das *ameisensaure Methylen*:

$C_2H_4 \cdot H_2O + C_2H_2O_3 = C_4H_8O_4 = C_4H_6O_3 + H_2O$,
 wäre isomer mit dem Eisessig (No. 30).

Solcher Isomerien (von denen Dumas noch, von bisher aber noch nicht dargestellten Verbindungen, erwähnt: die des citronensauren Methylens mit dem Zucker und die des kohlensauren Methylens mit der Citronensäure) ließen sich offenbar noch mehr auffinden, vor allem, wenn man bei Säuren das Hydratwasser mit in Betracht ziehen will.

78. *Chloroxalsaures Methylen*, die Verbindung der bis jetzt noch isolirt dargestellten Chloroxalsäure $C_2O_3Cl_2$ (No. 115) und Methylenäther entsteht, bei Einwirkung von Chlorkohlenoxydsäure (Phosgengas $C_2O_2Cl_4$) auf Holzgeist ($C_2H_4 \cdot H_4O_2$) unter Bildung von Chlorwasserstoffsäure, gemäß folgender Gleichung:



79. *Aetherin* (ölbildendes Gas, leichtes Weinöl). Die Gleichheit der Zusammensetzung des *leichten Weinöls* und des daraus entstehenden *festen Körpers* mit dem ölbildenden Gase ist mehr angenommen als erwiesen; sie stützt sich nur auf die Analysen von Hennell (IX. 21) und Serullas (XV. 45). Für jetzt werden indess diese Substanzen als isomer angesehen, und zwar auch mit dem *Paraffin* (No. 126), *Wachsöl* (No. 128), *Rosenölstearopten* (No. 127), dem *Methylen* (No. 65), dem *Ceten* (No. 130) und mit Faraday's *Quadricarburet* (No. 129), welche letztere indess (das Methylen freilich nur hypothetisch) in der Dichtigkeit von Aetherin (oder ölbildendem Gase) verschieden sind.

Vom *Aetherin* gilt dasselbe, was bereits beim Methylen gesagt worden. Statt des Aetherins nämlich kann man ein Radical, C_4H_{10} , *Aethyl* supponiren, und dann die Verbindungen No. 80 bis 119 den folgenden Beispielen gemäß betrachten:

Aether = Aethyloxyd $= C_4H_{10}O$

Alkohol = Aethyloxydhydrat $= C_4H_{10}O + H_2O$

Chlorwasserstoffäther = Aethylchlorid $= C_2H_5Cl$

• Oxaläther = Oxalsäures Aethyloxyd $= C_4H_{10}O + C_2O_3$

Weinschwefelsäure $= C_4H_{10}O + 2SO_3$

u. s. w.

Nur der Chloräther (so wie auch der Brom- und Jodäther) kann, da er keinen Wasserstoff anders als im ölbildenden Gas enthält, nicht unter diesem Gesichtspunkt aufgefaßt werden. Dies giebt indess keinen Einwand gegen die Aethyltheorie, wie aus folgendem Artikel erhellen wird.

80. *Chloräther (Chlorkohlenwasserstoff im Max. vom Chlor; holländische Flüssigkeit).* Neuere Versuche von Regnault (von denen unter No. 103 noch ein ausführlicher Auszug gegeben werden wird) haben die früheren Angaben Dumas's (XXXI. 669; XXIV. 582) bestätigt, daß bei Einwirkung des Chlors auf einen *Ueberschuß* von ölbildendem Gase wirklich eine aus gleichen Volumen von beiden Gasen (d. h. aus C_4H_8 und Cl_4) bestehende Verbindung gebildet wird, entgegengesetzt der Angabe Liebig's (XXIV. 282), welcher das Product aus 8 At. Kohlenstoff, 15 At. Wasserstoff und 8 At. Chlor zusammengesetzt fand, und es dem gemäß als ein Gemeng von 1 Atom eines eigenen (später nicht bestätigten) Chlorkohlenstoff (C_2Cl_3), 3 At. Chlorwasserstoff (H_3Cl_3) und 6 At. ölbildenden Gases (C_6H_{12}) betrachtete. Allein Regnault hat zugleich gefunden, daß der Chloräther bei Behandlung mit einer weingeistigen Kalilösung zerfällt in Chlorwasserstoffsäure (Cl_2H_2) und in die unter No. 103 als *Aldehydenchlorid* angeführten Verbindung ($C_4H_6Cl_2$). Er betrachtet demnach den Chloräther als Chlorwasserstoff - Aldehydenchlorid:

$C_4H_6Cl_2 + H_2Cl_2 = C_4H_8Cl_4$

Es ließe sich indess immer noch behaupten, das Al-

dehydychlorid sey kein Educt, sondern ein Product der Einwirkung des Kalis.

Bemerkenswerth ist, daß Morin (XIX. 61) im J. 1830 für den Chloräther ganz die Zusammensetzung des Aldehydychlorids gefunden, und dem zufolge diesen Aether als bestehend aus flüssigem Chlorkohlenstoff (CCl_2) und ölbildendem Gase (C_8H_8) angesehen hat.

Derselbe Chemiker giebt auch an, daß das directe Product der Einwirkung von Chlor auf ölbildendes Gas schon bei bloßer Behandlung mit Wasser die Hälfte seines Chlors als Chlorwasserstoffsäure verliere; Liebig, Dumas und Regnault sahen ebenfalls bei Bildung des Chloräthers viel Chlorwasserstoffsäure entatehen; eine Erscheinung, die mit der Zusammensetzung $\text{C}_8\text{H}_8\text{Cl}_2$ nicht recht verträglich scheint, und neue Untersuchungen erfordert.

Mit Wasser übergossen zersetzt sich der Chloräther im Sonnenlicht (nach Mitscherlich, XIV. 538), oder in der Wärme (nach Liebig, XXIV. 281) in Chlorwasserstoffsäure (Cl_3H_8) und Essigäther ($\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_4$). Die Möglichkeit hiezu sieht man aus folgender Gleichung:

$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{Cl}_2 + \text{H}_8\text{O}_4 = \text{Cl}_3\text{H}_8 + \text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_4$, indem

$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_4 = \text{C}_4\text{H}_8 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3$ die Zusammensetzung des Essigäthers (No. 101) ist. Auch der Bildung des Chlorals (No. 111) geht, nach Dumas, die Bildung von Essigäther voran.

Was der *schwere Salzäther*, d. h. der bei Destillation des Alkohols mit Schwefelsäure, Braunstein und Kochsalz entstehende Körper, eigentlich sey, ist noch nicht ermittelt (XXIV. 285); vermuthlich ist er ein Gemeng von mehrern Körpern.

81. *Bromäther*. Von ihm gilt Analoges wie vom Chloräther. Siehe auch Aldehydbromid. — Für den durch Einwirkung von Chlor auf Aether entstehenden schweren Bromäther hat Löwig neuerdings (XXXVI. 555) die Formel $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3\text{Br}_6$ gefunden.

82. *Jodäther*, die längst von Faraday entdeckte starre Verbindung von Jod und ölbildendem Gase; auch dieser in allem dem Chloräther analog. S. Aldehydenjodid. Dieser feste Jodäther darf nicht verwechselt werden mit dem flüssigen, welchen Johnston (XXXI. 585) durch Einwirkung von Salpetersäure auf eine alkoholische Jodlösung erhalten hat. Was dieser eigentlich sey, ist noch nicht bekannt.

83. *Chlorwasserstoffäther*. Die angegebene Zusammensetzung geht hervor, theils aus der Dichte in Gasgestalt, theils aus der Verpuffung des Dampfs mit Sauerstoffgas, wobei das doppelte Volum Kohlensäure erhalten wird, theils aus der Zersetzung für sich in der Glühhitze, wobei Chlorwasserstoffsäure und ölbildendes Gas (freilich nicht ohne Ablagerung von Kohle) zu gleichen Raumtheilen erhalten werden, theils endlich aus einer Bestimmung seines Kohlengehalts durch Verbrennung mit Kupferoxyd.

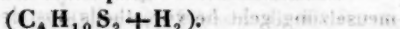
84. *Bromwasserstoffäther*, ist noch nicht analysirt, aber alle Analogie spricht für die angegebene Zusammensetzung.

85. *Jodwasserstoffäther*; auch von ihm gilt dasselbe.

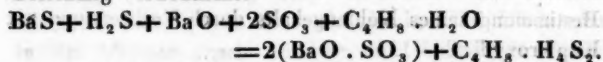
86. *Fluorwasserstoffäther*, auch nur der Analogie nach aufgeführt; es ist selbst zweifelhaft, ob er schon rein dargestellt worden. Siehe Dumas XXXVI. 138.

88. *Mercaptän*. Es hat eine analoge Zusammensetzung wie der Alkohol. Wie dieser nämlich als bestehend aus 1 At. Aetherin und 2 At. Wasser gedacht werden kann, so läßt sich das Mercaptan als zusammengesetzt aus 1 At. Aetherin und 2 At. Schwefelwasserstoff ansehen. Man kann daher das Mercaptan, da es zugleich die Eigenschaften einer Säure hat, Aetherinschwefelwasserstoffsäure nennen. Indefs sind seine Salze keine Verbindungen von Oxyden mit dieser Aetherinschwefelwasserstoffsäure, sondern Verbindungen von Schwefelba-

sen mit einer andern Säure dieser Art, die eine dem Aether proportionale Zusammensetzung hat, bis jetzt aber noch nicht isolirt dargestellt worden ist. Zeise betrachtet die Verbindungen des Mercaptans als analog den Chloriden (daher er sie Mercaptide nennt), d. h. als Verbindungen der Metalle mit einem Radicale (Mercaptum), das die Zusammensetzung $C_4H_{10}S_2$ haben würde, bis jetzt aber auch nur in der Einbildung existirt. Das Mercaptan wäre dann Mercaptum-Wasserstoffsäure



Das Mercaptan entsteht, wenn Schwefelwasserstoff-Schwefelbarium ($BaS + H_2S$) zu gleichen Atomen mit weinschwefelsaurem Baryt [$BaO + (2SO_3 + C_4H_8 \cdot H_2O)$] destillirt wird, wobei schwefelsaurer Baryt ($BaO \cdot SO_3$) zurückbleibt. Die Reaction wird durch nachstehende Gleichung verdeutlicht:



Das angegebenermassen dargestellte Mercaptan ist gewöhnlich noch mit einem andern Stoffe (von Zeise Thialöl genannt, aber noch nicht näher untersucht) verunreinigt. Diesen erhält man in grösserer Menge, wenn man statt des Schwefelwasserstoff-Schwefelbariums, blosses Schwefelbarium oder ein anderes Sulfuret anwendet.

Nach Liebig (Ann. d. Pharm. Bd. XI. S. 14) ist die Entstehung des Thialöls bei obiger Darstellungsweise die Folge einer Verunreinigung des Schwefelwasserstoff-Schwefelbariums mit Doppelt-Schwefelbarium, das gewöhnlich dem Einfach-Schwefelbarium beigemischt ist.

Als derselbe Kalilauge von 1,28 bis 1,3 spec. Gewicht vollständig mit Schwefelwasserstoff sättigte, die Flüssigkeit mit einer eben so concentrirten Lösung von weinschwefelsaurem Kali mischte und im Wasserbade destillirte, ging, unter nur sehr unbedeutender Entwicklung von Schwefelwasserstoff, Mercaptan über, das nach Recti-

fication über Quecksilbermercaptid (zur Befreiung vom Schwefelwasserstoff) und nach Digestion mit Chlorcalcium (zur Befreiung vom Wasser) bis auf den Siedpunkt, den Liebig bei 331[°],8 Barometerstand zu 36[°],2 C. fand (während Zeise ihn zu 62[°] bis 63[°] angiebt), alle von Zeise für das reine, thialölfreie Mercaptan angegebenen Eigenschaften besaß. Als ein Tropfen dieses Mercaptans an einem Glasstabe in der Luft schwebend erhalten und die Verdampfung durch einen Luftstrom beschleunigt wurde, gestand er zu einer weichen butterartigen Masse, die nach einigen Augenblicken schmolz und verschwand. Die Verdunstungskälte, die das Mercaptan erregt, muß demnach größer als —22[°] seyn, da es Zeise bei dieser Temperatur nicht erstarren sah.

Als das Mercaptan, in Weingeist gelöst, mit einer hinreichenden Menge Quecksilberoxyd zusammengebracht wurde, schied sich beim Erwärmen eine schwere, ölige, durchsichtige, farblose Flüssigkeit aus. Diese war indeß geschmolzenes Quecksilbermercaptid, und kein Thialöl, denn bei Vermischung mit Wasser schied sich kein Oel aus, sondern es entstand nur eine Trübung durch das Mercaptid. Auch wiederholte Auskochungen des Mercaptids mit 80 procentigem Alkohol vermochten kein Thialöl auszuschcheiden. Dagegen zeigte sich, daß sich das Quecksilbermercaptid, durch Auflösung mit kochendem Alkohol (wovon 12 bis 15 Theile erforderlich waren) gut reinigen ließe, indem es aus dieser Lösung bei langsamem Erkalten in sehr glänzenden Blättern, die trocken den Glanz des polirten Silbers besaßen, anschoß. Bei 85[°] schmolzen diese Blättchen zu einer klaren, kaum gelblich gefärbten Flüssigkeit.

Als Mercaptan in Dampfgestalt über heißes, aber nicht glühendes Kupferoxyd geleitet wurde, entstand, außer einer Menge Wasser, eine weißse krystallisirte Substanz, die eine Kupferverbindung zu seyn schien.

Eine Analyse, wobei es in Dampfgestalt über glühendes Kupferoxyd geleitet wurde, bestätigte die von Zeise gegebene Zusammensetzung.

Auch der *Holzgeist* bildet ein Mercaptan. Nach Gregory (Ann. d. Pharm. XV. 239) erhält man das *Methylen-Mercaptan*, wenn man eine Auflösung von methylenschwefelsauren Kalk von 1,25 spec. Gewicht mit einer eben so concentrirten Auflösung von schwefelwasserstoffsauerm Schwefelkalium im Wasserbade destillirt. Das übergegangene Methylen-Mercaptan, das durch Schütteln mit Kalilauge von Schwefelwasserstoffsäure und durch Digestion mit Chlorcalcium vom Wasser zu befreien ist, riecht ähnlich, aber unangenehmer wie das Alkohol-Mercaptan, ist leichter als Wasser, äußerst flüchtig, siedet, schon ungereinigt, bei 21° C., und löst sich etwas in Wasser. Es giebt mit essigsaurem Bleioxyd einen gelben Niederschlag, und bildet mit Quecksilberoxyd eine weiße Verbindung, die aus ihrer Auflösung in heißem Alkohol in glänzenden Blättchen heraus krystallisirt, und noch bei 100° fest bleibt, während die des gewöhnlichen Quecksilbermercaptids schon bei 60° schmilzt. Analysirt ist diese Verbindung noch nicht.

89. *Alkohol*. Seine Elemente sind $C_4H_{12}O_2$. In der Tafel ist er, gemäß der Aetherintheorie, als eine Verbindung von 1 At. Aetherin mit 2 At. Wasser aufgeführt; nach der Aethyltheorie würde er das Hydrat vom Aethyloxyd seyn. Nach beiden Theorien wird er als eine Verbindung von 1 At. Aether und 1 At. Wasser angesehen.

Eine andere Ansicht für die Zusammensetzung des Alkohols ergibt sich aus seiner Analogie mit dem Mercaptan, nämlich die, daß er sey: $C_4H_{10}O_2 + H_2$. Diese Ansicht, welche Zeise beiläufig geäußert hat (XXXI. 424), ist nicht so verkehrt, wie sie vielleicht manchem auf den ersten Blick erscheint. Wenigstens paßt sie auf die *zusammengesetzten Aetherarten* (No. 97), die dann

Amide (No. 314) würden, ganz vortrefflich, und vermuthlich findet sie eine gleiche Anwendung auf die Weinschwefelsäure u. s. w. (No. 93).

Man könnte selbst den Alkohol als $C_4H_8O_2 + H_2$ betrachten; diese Ansicht würde die Entstehung des *Aldehyds* (No. 106) und der *Essigsäure* aus dem Alkohol leicht erklären, und hätte keine gröfsere Unwahrscheinlichkeit als die gewöhnliche, welche den Alkohol aus Aether und Wasser bestehen läßt.

Jedenfalls ist es gut, sich mit allen diesen Ansichten vertraut zu machen, nur dabei sich einzuprägen, dafs für keine derselben bis jetzt ein unumstößlicher Beweis aufgestellt worden.

Der Alkohol entspringt, so viel wir wissen, *immer* aus Rohr- oder Traubenzucker (S. 120. 121).

Andererseits entspringen aus dem Alkohol wieder: *Aetherin* (No. 79), *Aether* (No. 90), *Essigsäure*, *Ameisensäure*, *Aldehyd* (No. 106), *Acetal* (No. 107), die *Pflanzenäther*, und, wenn man auch die Körper aufzählen will, die aufser den Elementen des Alkohols noch andere enthalten, die ganze Reihe von No. 79 bis No. 119, ferner No. 61 bis 64, und mehre unter den stickstoffhaltigen Verbindungen aufgeführten Substanzen.

Die Bildung der *Essigsäure* geschieht bekanntlich durch Oxydation des Alkohols an der Luft, ohne Erzeugung von Kohlensäure. Wie sie aber eigentlich geschieht, ist wohl noch nicht ermittelt. Dumas nimmt an (XXXI. 668) der Sauerstoff der Luft wirke blofs auf das Aetherin (C_4H_8), entziehe diesem durch Wasserbildung $4H$, verbinde sich überdies zu 2 At. mit dem rückständigen C_4H_4 , dadurch $C_4H_4O_2$ bildend, und dieses vereine sich dann mit dem erzeugten Wasser (C_4O_2) zu wasserhaltiger Essigsäure $C_4H_8O_4$. Einfacher scheint es zu seyn, $4O$ aus der Luft geradezu mit dem Aetherin des Alkohols zu $C_4H_8O_4$ zusammenzutreten zu lassen. Allein damit ist die Bildung der Essig-

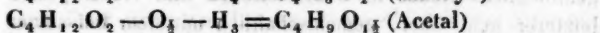
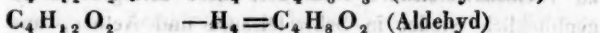
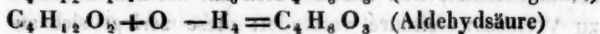
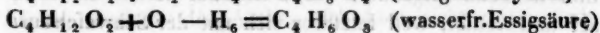
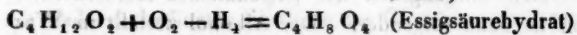
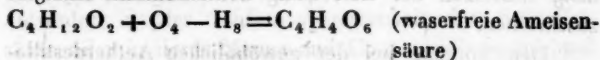
säure gleichfalls noch nicht erklärt, denn wenn diese Säure auch für sich im möglichst concentrirten Zustande die Elemente $4C$, $8H$, $4O$ enthält, so sind diese doch aller Wahrscheinlichkeit nach so geordnet: $C_4H_6O_3 + H_2O$, und man hat demnach diese Anordnung oder die Entstehung von: $C_4H_6O_3$ (der wasserfreien Essigsäure) zu erklären. — Ueberdies gilt die obige Erklärung nur im Sinne der Aetherintheorie. Nimmt man eine andere Ansicht von der Zusammensetzung des Alkohols an, muß man auch eine andere Theorie von der Essigbildung annehmen. Nach der Aethyltheorie würde man sagen müssen, der Aether $C_4H_{10}O$ im Alkohol verliere $4H$ und nehme dafür das Aequivalent $2O$ auf. Dadurch hätte man $C_4H_6O_3$, wasserfreie Essigsäure.

Die Bildung der *Ameisensäure* aus dem Alkohol, durch Destillation desselben mit Manganhyperoxyd und Schwefelsäure ist offenbar ein sehr verwickelter Proceß, da dabei zugleich Ameisensäure, Essigsäure, die Aether beider Säuren, Aldehyd, Spuren von Aether und Kohlensäure entstehen (Liebig, XXXVI. 293). Bis jetzt ist dieser Proceß wohl noch nicht so geleitet, daß er bloß Ameisensäure geliefert hätte.

Dumas erklärt sich die Entstehung dieser Säure, im Sinne der Aetherintheorie, auf folgende, wohl etwas unwahrscheinliche Art (XXXI. 669). Der Sauerstoff der Luft entzieht dem Aetherin (C_4H_8) allen Wasserstoff, und bildet damit Wasser (H_2O). Die Hälfte dieses Wassers und noch 4 At. Sauerstoff treten mit dem Rückständig $4C$ zu Ameisensäure ($C_4H_4O_6$) zusammen; dies ist wasserfreie Säure, zu der noch die 2 At. Wasser des zersetzten Alkohols hinzutreten müssen, um Ameisensäurehydrat zu bilden.

Das Aldehyd (No. 106) und die *Aldehydsäure* (No. 106. b.) sind ebenfalls Producte der Oxydation des Alkohols. Sieht man ab von aller hypothetischen Zusammensetzung des Alkohols, betrachtet ihn nur als $C_4H_{12}O_2$,

so hat man zwischen ihm und seinen Oxydationsproducten folgende Relationen:



90) *Aether*, nach der einen Ansicht: *Erstes Aetherinhydrat*, nach der anderen: *Aethyloxyd*. Die Entstehung desselben aus dem Alkohol durch Einwirkung der Schwefelsäure hat bekanntlich, seitdem man weiß, daß er von diesem nur durch einen Mindergehalt von einem Atom Wasser verschieden ist, sehr viele Theorien veranlaßt, ohne daß bis jetzt eine ganz genügende aufgestellt worden wäre.

Fourcroy und Vauquelin erklärten die Bildung des Aethers aus Verwandtschaft der Schwefelsäure zu dem zweiten hypothetischen Bestandtheil des Alkohols, dem Wasser nämlich, und diese Erklärung schien für ihre Zeit ganz befriedigend.

Seitdem man aber gefunden einerseits, daß noch die mit etwa 40 Procent Wasser verdünnte Schwefelsäure

($\text{SO}_3 + \text{H}_4\text{O}_2$) den Alkohol in Aether verwandelt, ohne dabei sich mehr zu wässern, und andererseits, daß eine so verdünnte Schwefelsäure, bei Erhitzung mit Alkohol, noch Weinschwefelsäure giebt, d. h. (da diese Säure nach den durch Marchand (XXXII. 454) bestätigten Versuchen Serullas's (XV. 50) als eine Verbindung von Aether und Schwefelsäure zu betrachten ist) Aether bildet und sich mit ihm verbindet, ehe derselbe durch die Destillation abgeschieden wird, — so kann man mit größerem Recht die *Bildung* des Aethers von der Verwandtschaft dieses Körpers (des ersten hypothetischen Bestandtheils vom Al-

kohol) zur Schwefelsäure herleiten, und die *Abscheidung* desselben der Zersetzung der Weinschwefelsäure zuschreiben.

Der Vorgang bei der gewöhnlichen Aetherdestillation ist dann folgender. Der Alkohol zerfällt in Wasser und Aether, weil letzterer sich mit der Schwefelsäure zu Weinschwefelsäure verbindet; diese zerlegt sich augenblicklich wieder in Schwefelsäure und Aether, und letzterer geht über, gemeinschaftlich mit dem bei seiner Bildung aus dem Alkohol abgeschiedenen Wasser, falls die Schwefelsäure zuvor bis zu dem Punkt verdünnt worden ist, daß sie keine Verwandtschaft mehr zum Wasser besitzt, einem Punkt, bei dem sie ihr Aetherbildungsvermögen bis in's Unendliche behält, wenn fortwährend neuer Alkohol hinzugefügt wird.

Diese Ansicht, welche, seitdem man die Weinschwefelsäure als Aetherschwefelsäure zu betrachten hat, den neueren, von Mitscherlich (XXXI. 273) und von Liebig (XXXI. 350) beobachteten, Thatsachen ganz gut zu entsprechen scheint ¹⁾, hat indess zwei schwache Seiten, die nicht unberührt bleiben dürfen. Die eine ist die gleichzeitige Bildung und Wiederzersetzung der Weinschwefelsäure. Man vermag sie nicht zu erklären, sondern kann sich höchstens auf analog scheinende Thatsachen berufen, z. B. auf die temporären Stickstoffverbindungen, die, nach Despretz (XVII. 296), das Zerfallen des Ammoniaks in Stickgas und Wasserstoffgas vermitteln sollen. Die zweite ergibt sich aus der Thatsache, daß die Weinschwefelsäure, obwohl sie aus Aether (oder dessen Elementen) und Schwefelsäure besteht, dennoch beim Sieden ihrer wässrigen Lösung, Alkohol und Schwefelsäure liefert, während die obige Theorie verlangt,

1) Sie stützt sich wesentlich darauf, daß Aether als solcher in der Weinschwefelsäure enthalten sey; wird dies widerlegt, so muß auch sie natürlich fallen oder wenigstens modificirt werden.

langt, dafs sie, bei der gewöhnlichen Aetherdestillation, in Schwefelsäure und Aether zerfalle ¹). Es mufs also entweder in der blofsen Anwesenheit der Schwefelsäure oder in deren Menge und Concentrationsgrad, und der dadurch bedingten Siedhitze des Gemisches ein Grund liegen, weshalb der Aether sich hier nicht wieder mit Wasser zu Alkohol verbindet. Die Entstehung des Alkohols bei Zersetzung der Weinschwefelsäure durch Kochen ihrer wässrigen Lösung, ungeachtet hiebei vom ersten Augenblicke an Schwefelsäure frei wird, scheint dafür zu sprechen, dafs eine gewisse Menge dieser Säure, oder eine gewisse Concentration, und dadurch bedingte Siedhitze nothwendig sey, um die Wiedervereinigung des Aethers mit dem Wasser zu Alkohol zu verhindern. Das möchte aber auch wohl Alles seyn, was sich für jetzt über den Aetherprocefs sagen läfst ²). Es scheint übr-

1) Schon Serullas, als er die Weinschwefelsäure aus Aether und Schwefelsäure zusammengesetzt fand, nahm an, dafs der Aether, bei seinem gewöhnlichen Darstellungsprocefs, aus der Zersetzung von Weinschwefelsäure entspringe; allein er dachte sich ihn zuvor gebildet durch eine Entwässerung des Alkohols abseiten der Schwefelsäure (die übrigens schon Hennell als unwesentlich für die Aetherbildung erkannte, XIV. 280). Nach der obigen Ansicht nähme aber die Schwefelsäure nicht nur kein Wasser auf, sondern sie gäbe, gleich dem Alkohol, Wasser ab, nur würde dieses Wasser sogleich wieder von der Weinschwefelsäure gebunden.

2) Zu einer Zeit als man, gestützt auf Liebig's Analyse des weinschwefelsauren Baryts (XXII. 486), die Weinschwefelsäure noch aus Alkohol und Schwefelsäure zusammengesetzt annahm, glaubte Prof. Mitscherlich die Mitwirkung dieser Säure beim Procefs der Aetherbildung ganz vernachlässigen, und das Zerfallen des Alkohols in Aether und Wasser nur dem Contact desselben mit der Schwefelsäure zuschreiben zu dürfen (XXXI. 273). Die Bestätigung der Richtigkeit von Serullas's älterer Analyse der Weinschwefelsäure hat diesen ausgezeichneten Chemiker jedoch bewogen, seine Ansicht einstweilen zu suspendiren.

In der Abhandlung über das Benzin, wie sie nach der Publication der verschiedenen, diesen Körper betreffenden, einzelnen Poggendorff's Annal. Bd. XXXVII.

gens als habe man gerade beim Aether die Anforderungen zu hoch gesteigert; im Grunde giebt es ja noch keine das Spiel der chemischen Verwandtschaften betreffende Erscheinung, die eigentlich erklärt worden wäre.

Notizen in den Schriften der Berliner Academie für 1834 erschienen ist, drückt derselbe sich am Schlusse folgendermaßen aus.

»Diese Gründe (— hergenommen unter andern von der Thatsache, daß der Zucker, bei Anwesenheit von Wasser, durch das Ferment zur Bildung von Alkohol und Kohlensäure Anlaß giebt, während die stärksten Basen diese Körper nicht zu erzeugen vermögen —) scheinen mir für die in meinem Lehrbuch aufgestellte Ansicht zu sprechen, daß die Aetherbildung nämlich dem Gährungsproceß analog zu betrachten und die Schwefelsäure als eine Contactsubstanz anzusehen ist, in ihrer Wirkung dem Ferment ähnlich, oder den Substanzen, welche das oxydirte Wasser zersetzen. Ich wage es auch jetzt noch nicht auf eine weitere Erklärung über die Natur dieser Zersetzungsart mich einzulassen, welche nach unseren jetzigen Kenntnissen nur von galvanischen Erscheinungen hergeleitet werden können. Schwierig ist es über die Art zu entscheiden, wie man sich die Zusammensetzung der Weinschwefelsäure, welche, da sie sich noch bildet, wenn 100 Theile Schwefelsäure mit 40 Theilen Wasser verdünnt werden, bei der Aetherbildung wahrscheinlich eine Rolle spielt, vorzustellen hat. Es wäre möglich, daß sich in diesen Säuren und ihren Salzen die Schwefelsäure zum Alkohol wie die Benzoëschwefelsäure zum Benzin verhielte, so daß nicht Aether als solcher in der Verbindung enthalten ist, in welcher Meinung man durch die Aetherschwefelsäure bestärkt wird; auch ist in einem Maas Aethergas das ölbildende Gas bis auf ein Viertel seines Volumens, in einem Maas Alkoholgas nur bis auf die Hälfte verdichtet, woraus folgen würde, daß im Aether das Wassergas enger mit dem Kohlenwasserstoffgas als im Alkohol verbunden ist.«

Hier möchte auch wohl der schickliche Ort seyn, zu bemerken, daß die gewiß nicht zu läugnende Kraft gewisser Körper andere umzuändern oder zu zersetzen, ohne sich mit ihnen oder einem ihrer Bestandtheile zu verbinden, neuerlich von Berzelius (dessen Jahresbericht, No. 15 S. 245 d. Or.) mit dem Namen *katalytische Kraft*, und die dadurch veranlaßte Zersetzung mit dem: *Katalyse* belegt worden ist.

Auf ähnliche Weise wie die Schwefelsäure scheint auch die Phosphorsäure die Bildung des Aethers zu veranlassen, und die Wirkung dieser Säure erläutert vielleicht bis zu einem gewissen Grade die der ersten. Nach Pelouze (XXVII. 576) nämlich darf die Phosphorsäure keine geringere Dichte als 1,2 haben, sonst läßt sie den Alkohol unverändert; auch giebt sie weniger Aether als die Schwefelsäure, nicht weil die Phosphorweinsäure schwieriger gebildet, sondern schwerer zersetzt wird als die Weinschwefelsäure.

Auf welche Weise der Aether bei Einwirkung von Zinnchlorid oder Phosphorchlorid auf Alkohol gebildet werde, ja ob das erstere überhaupt Aether bilden könne, ist noch zweifelhaft.

Die Bildung des Aethers mittelst Schwefelsäure oder

Er äußert sich folgendermaßen darüber: «Die katalytische Kraft scheint eigentlich darin zu bestehen, daß Körper durch ihre bloße Gegenwart, und nicht durch ihre Verwandtschaft, fähig sind Verwandschaften zu erwecken, welche bei dieser Temperatur schlummern, so daß vermöge dieser die Elemente sich in einem anderen Verhältnisse ordnen, und dadurch eine größere elektro-chemische Neutralisation entsteht. Sie wirken dabei ganz auf gleiche Weise wie die Wärme. Dabei kann die Frage entstehen: Ob ein ungleicher Grad von katalytischer Kraft bei verschiedenen Körpern dieselbe Verschiedenheit in den katalytischen Producten bewirke, wie sie die Wärme oder eine verschiedene Temperatur öfters hervorbringt, und ob also verschiedene katalysirende Körper aus einem gegebenen zusammengesetzten Körper verschiedenartige katalytische Producte erzeugen können? Ob diese Frage mit Ja oder Nein zu beantworten sey, läßt sich für jetzt nicht entscheiden. Eine andere Frage ist: Ob Körper von katalytischem Vermögen dieses auf eine größere Anzahl zusammengesetzter Körper ausüben, oder ob sie, wie es gegenwärtig den Anschein hat, nur gewisse katalysiren und andere nicht. Diese und andere Fragen müssen indeß einer künftigen Forschung zu beantworten überlassen bleiben. Für die Gegenwart ist es genug, das Daseyn der katalytischen Kraft durch eine hinreichende Anzahl von Beispielen nachgewiesen zu haben. —

oder Phosphorsäure steht im nächsten Zusammenhange mit der Bildung von Kohlenwasserstoff (ölbildendem Gase) und schwerem Weinöl (bei der ersten Säure) oder leichtem Weinöl (bei der letzteren), die bei größerer Concentration der Säure und dadurch bewirkter höherer Temperatur vor sich geht, und auch mit Abscheidung von Wasser verknüpft ist (XXXI. 282. XXVII. 576).

91. *Weinphosphorsäure*. Von dieser Säure, die Pelouze (XXVII. 378) als eine Verbindung von Alkohol und Phosphorsäure zusammengesetzt gefunden, hat später Liebig gezeigt (XXVIII. 624), daß sie als eine Verbindung von Aether und Schwefelsäure zu betrachten ist. Dessenungeachtet giebt sie beim Sieden ihrer wässrigen Lösung, jedoch nur der concentrirten, Alkohol (indem der aus der Zersetzung der Säure entsprungene Aether Wasser aufnimmt), freilich gemischt mit Aether, und selbst ölbildendem Gas und leichtem Weinöl. Isolirt, ist diese Säure nur in Lösung bekannt, doch scheint sie auch zu krystallisiren. — Eine dem schweren Weinöl entsprechende Verbindung der Weinphosphorsäure mit den Elementen des Aethers kennt man bis jetzt nicht, eben so wenig als die Analoga der Aethion- und Isäthionsäure.

92. *Weinarsensäure*. Diese, wegen der ätherbildenden Wirkung der Arsensäure schon vermuthete Säure hat neuerlich (nach einer kurzen Notiz im *L'Institut*, No. 135 p. 394) Felix d'Arcet dargestellt. Es heißt darin, sie sey der Weinphosphor- und Weinschwefelsäure analog, zugleich wird aber (ohne weiteres Detail) die Formel $C_{16}H_{20}As_2O_7$ gegeben, die indess, selbst wenn darin C_8 gelesen werden müßte (da einige französische Chemiker $C=38,218$ setzen), nicht der Formel für die Weinphosphorsäure analog wäre.

93. 94. 95. *Weinschwefelsäure, Aethionsäure, Isäthionsäure*. Ueber die Verschiedenheit oder Gleichheit der Zusammensetzung dieser drei Säuren läßt sich bis jetzt noch keine bestimmte Meinung fassen. Die Weinschwe-

felsäure, die älteste unter ihnen, welche früher von Vogel und von Gay-Lussac für eine Verbindung von Unterschweifelsäure (S_2O_5) und einem unbekannten organischen Stoff gehalten wurde, hat man zuerst im Jahr 1826 durch Hennell (VII. 110; IX. 12) näher kennen gelernt. Er bezeichnete sie als eine Verbindung von Schwefelsäure (S_2O_6) und leichtem Weinöl (C_4H_8). Dumas und Boullay kamen i. J. 1828 zu demselben Resultat (XII. 459), wiewohl dieselben anfänglich (XII. 107) auch die Säure als: $S_2O_5 + C_4H_8 + H_2O$ (was übrigens in Summa gleich ist mit $S_2O_6 + C_4H_8$) betrachteten. Am Schlusse des nämlichen Jahres zeigte dagegen Serullas (XIV. 283; XV. 31), daß sie aus Schwefelsäure (S_2O_6) und Aether ($C_4H_8 \cdot H_2O$) bestehe; allein diese Angabe wurde i. J. 1831 wiederum durch Liebig und Wöhler umgestoßen (XXII. 486), indem sich ihnen als Resultat eine Verbindung von Schwefelsäure (S_2O_6) und Alkohol ($C_2H_8 \cdot H_4O_2$) ergab. Zwei Jahre darauf (1833) entdeckte Magnus (XXVII. 367) die Aethion- und Isaethionsäure, fand für beide Säuren die Zusammensetzung: Schwefelsäure und Aether ($S_2O_6 + C_4H_8 \cdot H_2O$), und bestätigte auch die Angabe von Liebig und Wöhler. Jetzt glaubte man im Reinen zu seyn. Die beiden neuen Säuren wurden für Aetherschweifelsäure erklärt und die Weinschwefelsäure für Alkoholschwefelsäure. Ganz unerwartet fand nun aber im Jahr 1834 Marchand (XXXII. 454), daß das weinschwefelsaure Kali kein Krystallwasser enthalte, und daß demnach die Weinschwefelsäure wirklich, wie es Serullas angegeben, aus Schwefelsäure und Aether bestehe. Die Richtigkeit dieser Angabe ist seitdem mehrfach bestätigt; aber worin nun der Unterschied der drei Säuren liege, — ob sie wirklich alle drei isomer seyen, — diese Frage ist noch nicht genügend beantwortet. Neuerdings (anfangs 1835) hat Liebig (Ann. d. Pharm. XIII. 27) diese Frage zum Gegenstand einer Untersu-

chung gemacht, und dabei einige recht hübsche Thatsachen zum Erweise der Verschiedenheit der inneren Constitution dieser Säuren beigebracht, aber die Natur dieser Verschiedenheit ist dabei gleichfalls noch fraglich geblieben.

Liebig sättigte Aether bei 0° mit wasserfreier Schwefelsäure, wobei er indess die Bildung von schwelliger Säure nicht vermeiden konnte (Magnus fand, dafs wenn durch Langsamkeit dieser Sättigung jede Temperaturerhöhung vermieden wurde, keine schwellige Säure entstand). Er vermischte darauf die syropsartige Flüssigkeit mit ihrem Volume Aether und setzte dann das vierfache Volum Wasser hinzu. Dadurch wurde mit dem Aether, der sich abschied, auch der grösste Theil des darin löslichen Weinöls, welches sich hier immer bildet, von der Flüssigkeit getrennt. Jetzt kochte er die saure Flüssigkeit, unter beständiger Ersetzung des verdampften Wassers, drei Stunden lang, so lange nämlich als durch den Geruch keine Entweichung von Alkohol (welcher die von Aether und schwelliger Säure vorhergeht) bemerklich war. Dann sättigte er die bräunliche Flüssigkeit mit kohlen saurem Baryt, trennte sie vom schwefelsauren Baryt und dampfte sie ein.

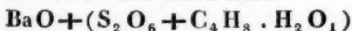
Nachdem sie bis auf die Hälfte eingengt worden, schied sich auf der Oberfläche eine krystallinische Haut aus, und, als er die Flüssigkeit erkalten liess, setzten sich krystallinische, in Weingeist durchaus unlösliche Flocken ab, die ein neues Barytsalz X darstellen. Durch Vermischung der Flüssigkeit mit ihrem gleichen Volume Weingeist und filtriren wurden sie abgeschieden.

Nach der Trennung dieser Krystalle gab die Flüssigkeit, weiter bis zum Syrup abgedampft und sich selbst überlassen, regelmässige halbdurchsichtige Krystalle, welche alle Eigenschaften des reinsten *isaethionsauren Baryts* besaßen, und durch eine vorsichtige Ausfällung des Baryts reine *Isaethionsäure* lieferten.

Die *Aethionsäure* von Magnus vermochte Liebig nicht zu erhalten. Er bemerkt, daß bei Sättigung der wasserfreien Schwefelsäure mit Alkohol die Bildung von Weinschwefelsäure nicht vermieden werden könne, und daß dasselbe der Fall sey, wenn man Aether statt des Alkohols anwende, da hierbei (wie auch schon Magnus wahrgenommen) Weinöl entstehe, welches, bei seiner Auflösung in Wasser, gleichfalls Weinschwefelsäure erzeuge, daher denn, ohne Anwendung einer höheren Temperatur, die neuen Barytsalze nicht rein zu erhalten seyen.

Nach Magnus bekommt man den aethionsauren Baryt, wenn man wasserfreie Schwefelsäure bei niederer Temperatur mit Alkohol oder Aether sättigt, die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, gleichfalls in der Kälte mit kohlen-saurem Baryt neutralisirt und unter der Luftpumpe abdampft. Diefs, nach Magnus, in Weingeist unlösliche und regelmäsig krystallisirende Salz, hält Liebig nach seinen Versuchen für ein Gemeng von isaethionsaurem Baryt, weinschwefelsaurem Baryt und dem oben erwähnten neuen Barytsalz X. Die dafür beigebrachten Beweisgründe sind aber nicht überzeugend. Liebig weicht auch sonst in einigen Stücken von Magnus ab. Er konnte die mit kohlen-saurem Baryt gesättigte Flüssigkeit ohne Zersetzung abdampfen, und als er sie im concentrirten Zustande mit Weingeist vermischte, gestand sie zu einer weichen weissen Masse, welche, mit Weingeist ausgewaschen und getrocknet, ein weisses Pulver darstellte. Diefs liefs sich, beim Glühen in einem Plattiegel, ohne Aufblähen zersetzen, und gab dabei, wenn es zuvor unter der Luftpumpe getrocknet worden, 61,2 bis 61,4 schwefelsauren Baryt. Bei 100° verlor es nichts am Gewicht; bei 130° bis 150° entwickelte es aber einen Geruch nach Schwefelsäure oder Weinöl, löste sich aber ohne bedeutenden Rückstand in Wasser. Nach Erhitzung bis 150° gab es beim Verbrennen 64 bis 64,4

Procent schwefelsauren Baryt. Aus diesen Versuchen lassen sich wohl keine bestimmten Schlüsse über die Zusammengesetztheit des äthionsauren Baryts ziehen. Mehr würde der Grund gelten, daß Magnus's Analyse dieses Salzes nur annähernd mit der Formel



übereinstimmt; allein die Unterschiede sind nicht so bedeutend, daß sie nicht Beobachtungsfehlern zugeschrieben werden könnten. Was endlich die vermuthete Beimengung des Barytsalzes X betrifft, so müßte, da dessen Säure bis jetzt nur nach dem Kochen der mit Aether gesättigten Schwefelsäure erhalten worden ist, erst bewiesen werden, daß dieselbe schon vor dem Kochen in der Flüssigkeit vorhanden war; eher könnte man die Beimengung dieses Salzes wohl nicht zugeben. Es ist nicht unmöglich, daß der von Magnus analysirte äthionsaure Baryt weinschwefelsauren beigemischt enthielt; aber das ersterer gar nicht existire, geht aus Liebig's Versuchen nicht hervor.

Das Barytsalz X löste Liebig, nachdem er es mit Alkohol gewaschen, in siedendem Wasser, von dem es wenigstens 40 Theile erforderte. Beim Erkalten dieser Lösung erhielt er es dann ganz rein in vierseitigen, dem chlorsauren Kali ganz ähnlichen Schuppen, die sich an der Luft und bei 200° nicht veränderten, in höherer Temperatur aber Wasser, schweflige Säure und Schwefel entwickelten, und ein Gemenge von schwefelsaurem schwefligsauren Baryt, unter einer kaum vorübergehenden Schwärzung hinterließen. Mit Schwefelsäure benetzt und geglüht hinterließ es 66,8 bis 67 Procent schwefelsauren Baryt ¹⁾. Mit Salpeter und kohlensaurem Kali

1) Aetherschwefelsaurer Baryt müßte, der Formel nach, 60,1 Procent schwefelsauren Baryt hinterlassen, Magnus, so wie Liebig, fanden 61,3 Procent. Wenn dieser Gewichtsüberschuß von dem Barytsalz X herrührte, das 67,0 schwefels. Baryt giebt, so würde dessen Beimengung etwa 17 Procent betragen.

verbrannt u. s. w. und hinreichend mit Salpetersäure und Chlorbarium versetzt, gab es die doppelte Menge schwefelsauren Baryts. Es wurde nur ausgemittelt, daß es kein unterschwefelsaurer unterschwefligsaurer Baryt sey, sonst nicht näher untersucht.

Was nun die Verschiedenheit der Weinschwefelsäure und Isäthionsäure betrifft, so ergibt sich hinsichtlich ihrer aus älteren Versuchen und einigen neueren von Liebig (a. a. O.) Folgendes:

Weinschwefelsäure.

Für sich in Wasser gelöst, zum Sieden gebracht, wird sie zersetzt, giebt Alkohol, wenn die Lösung verdünnt ist, dagegen Aether, wenn sie concentrirter ist, vermuthlich durch Einfluß der zugleich frei gewordenen Schwefelsäure.

Ihre Salze, in Wasser gelöst und gekocht, geben zu denselben Erscheinungen Anlaß.

Erhitzt man die Salze mit Hydraten von Alkalien (z. B. das Kali- oder Kalksalz mit Kalkhydrat nicht über 200°) bekommt man nur Weingeist.

(Kocht man dagegen die Lösung eines Salzes, z. B. des Kalisalzes, in Wasser mit großem Ueberschuß an Kali, so wird es nicht zersetzt. (Mitscherlich.))

Erhitzt man ein wasserfreies Salz (Kali- oder Kochsalz) mit

Isäthionsäure.

Für sich in Wasser gelöst und zum Sieden gebracht, wird sie nicht zersetzt; man kann sie unverändert bis zur Syrupconsistenz abdampfen; erst bei weiterer Concentration wird sie in der Wärme zersetzt (worin?), aber es gelingt nicht Aether aus ihr darzustellen.

Auch ihre Salze in Wasser gelöst, erleiden beim Kochen keine Zersetzung.

Schmilzt man das Kalisalz mit Kalihydrat zusammen, so wird es ohne Schwärzung, aber unter starker Aufblähung und Entwicklung von reinem *Wasserstoffgas* zersetzt¹⁾ und im Rückstande findet sich, außer dem schwefelsauren Kali, auch noch *schwefligsaures Kali*. Das schwefelsaure Kali beträgt 52,75 Procent, eben so viel als man durch directes Glühen bekommt, und halb so viel als es nach Verbrennung mit Salpeter und kohlen-saurem Kali liefert. (Liebig.)

1) Wie erklärt sich diese Entwicklung von *Wasserstoffgas*?

einer wasserfreien Basis (gebrannten Kalk), so bekommt man Weingeist und schweres Weinöl (auch ölbildendes Gas, neben ausgeschiedener Kohle, falls die Hitze anfangs sehr stark getrieben worden). Der Alkohol ist = 1 At. Aetherin und 2 At. Wasser; der Aether = 1 At. Aetherin und 1 Wasser. Ist der im schweren Weinöl mit der Schwefelsäure verbundene Stoff = 1 At. Aetherin und $\frac{1}{2}$ At. Wasser, so sieht man, daß zwei Atome dieses Stoffs und ein Atom Weingeist hinreichen ein Atom Schwefeläther zu bilden, der in der Weinschwefelsäure vorhanden ist. (Liebig.)

Weinschwefelsaures Kali (20 Th.) mit Schwefelsäure (5 Th.) und Wasser (1 Th.) destillirt, giebt Aether, nimmt man mehr Wasser, aber Alkohol, was beides nur Folge der Zersetzung der frei gewordenen Weinschwefelsäure ist. (Hennell, Liebig.)

Krystallisirter weinschwefelsaurer Kalk (5 Th.) mit concentrirter Essigsäure (1 Th.) destillirt, giebt Essigäther. (Liebig.)

Aus diesen Thatsachen schließt Liebig, daß die Weinschwefelsäure eine Verbindung von Schwefelsäure und Aether sey ($S_2O_6 + C_4H_{10}O$), die Isäthionsäure aber eine Verbindung von Unterschwefelsäure, dehydrogenirten Aether und Wasser, welches letztere aber auch gebunden bliebe, also $S_2O_5 + C_4H_8O + H_2O$. Daher nennt er die Isäthionsäure, die indess, bei unseren jetzigen Begriffen von Isomerie, immer als isomer mit der Weinschwefelsäure zu betrachten wäre, *Aetherunterschwefelsäure*.

96. *Schweres Weinöl.* Nach der angeführten Zusammensetzung, welche sich auch aus der früheren Analyse von Serullas (XV. 45) ergibt, wäre das schwere Weinöl eine Verbindung von Schwefelsäure und einem Stoff, der auf 1 At. Aetherin halb so viel Wasser als der Aether enthielte, bis jetzt aber noch nicht für sich dargestellt ist. Damit würde die unter No. 95 angeführte Zersetzung des trocknen weinschwefelsauren Kalis übereinstimmen.

Dumas vermuthet indess (*Traité; T. V p. 547*), man habe das schwere Weinöl bis jetzt noch nicht frei vom leichten Weinöl dargestellt, und es sey im Zustande der Reinheit: $\text{SC}_3 + \text{C}_4\text{H}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$, d. h. neutraler schwefelsaurer Aether. Dann würde es sich zur Weinschwefelsäure verhalten wie der Oxaläther zur Aetheroxalsäure (S. No. 98. 99).

97. 99. 100. 101. 101. b. *Salpeteräther, Oxaläther, Benzoëäther, Essigäther, Ameisenäther*, obwohl sämmtlich Aether in Verbindung mit den respectiven Säuren enthaltend, liefern, bei Behandlung mit Alkalien und Wasser, wie die verdünnte Auflösung der freien Weinschwefelsäure und ihrer neutralen Salze beim Kochen, Alkohol, indem der Aether bei seiner Abscheidung Wasser aufnimmt.

Vielleicht sind alle diese Körper (auch die Weinschwefelsäure eingeschlossen) amidähnliche Körper (S. No. 314), d. h. Verbindungen der zum Theil des oxydirten Säure mit dem zum Theil dehydrogenirten Alkohol. Der Oxaläther zum Beispiel könnte seyn: Oxalsäure (C_2O_3) + Alkohol ($\text{C}_4\text{H}_{12}\text{O}_2$) — Wasser (H_2O) d. h. $\text{C}_2\text{O}_2 + \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$, was, in Betreff der Summe der Bestandtheile gleich ist mit $\text{C}_2\text{O}_3 + \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ der gewöhnlich angenommenen Zusammensetzung des Oxaläthers.

Die Annahme, der Alkohol sey $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2 + \text{H}_2$, ist, wegen der Analogie mit dem Mercaptan (S. No. 89), nicht ungereimt, und auch schon von Zeise vermuthungsweise ausgesprochen.

Der Ameisenäther ist übrigens bis jetzt nicht analysirt, sondern nur der Analogie nach geschlossen, er sey den übrigen ähnlich zusammengesetzt.

98. *Aetheroxalsäure*. Bei Hinwegleitung von trockenem Ammoniakgas über Oxaläther erhielt Dumas vor mehreren Jahren (XII. 449) unter Entwicklung von Alkohol eine Substanz, welche er für weinoxalsaures Ammoniak hielt, d. h. für eine Verbindung von Ammoniak mit einer Säure von der supponirten Zusammensetzung: Oxalsäure und Aetherin. Spätere Untersuchungen (XXXI. 649) belehrten ihn, daß die Substanz, obwohl sich ihre Bestandtheile in Oxalsäure, Aetherin und Ammoniak zerfällt denken lassen, doch nicht als oxalweinsaures Ammoniak anzusehen sey, und er nannte sie, wegen anderweitiger Analogie, Oxamethan (S. No. 324); auch gelang es ihm nicht die Weinoxalsäure darzustellen. Seitdem wurde die Existenz dieser Säure fraglich, bis Mitscherlich zeigte, daß man sie, an Kali gebunden, erhalten könne, wenn man Oxaläther, in absolutem Weingeist gelöst, mit halb so viel Kalihydrat versetzt als zur Sättigung der im Aether enthaltenen Oxalsäure erforderlich ist. (Setzte man die volle Menge Kali hinzu, würde man nur oxalsaures Kali bekommen.) Zugleich zeigte Mitscherlich, daß diese Säure nicht, wie Dumas vermuthet, aus Oxalsäure und Aetherin, sondern (in seinen trocknen Salzen) aus Oxalsäure und Aether besteht, und daß sie durch Schwefelsäure aus dem Kalisalz abgeschieden und in verdünnter Lösung unzersetzt für sich erhalten werden kann. Das ehemalige weinoxalsäure Ammoniak (jetzt Oxamethan) ist ätheroxalsaures Ammoniak weniger 1 At. Wasser $N_2H_6 + (C_4O_6 + C_4H_8 \cdot H_2O) - H_2O$, was gleich ist mit $= N_2H_6 \cdot C_4O_6 \cdot C_4H_8$.

102. *Aldehyden*. Ein bis jetzt noch hypothetisches Radical, zu dessen Annahme die Entdeckung des Aldehyds (No. 106) Veranlassung gegeben.

103. *Aldehydenchlorid, -bromid und -jodid*.

Schon unter dem Artikel *Chloräther* (No, 80) war von diesen Verbindungen die Rede. Hier möge nun ein gedrängter Auszug aus den beiden Abhandlungen stehen, durch welche Hr. Regnault (*Ann. de chim. T. LVIII p. 301* und *T. LIX p. 358*) neuerlich dieselben bekannt gemacht hat.

Zur Bereitung der holländischen Flüssigkeit (des Chloräthers) wurden ölbildendes Gas und Chlorgas, beide im feuchten Zustande, gleichzeitig in einen Ballon eingeführt. — Das ölbildende Gas, aus 1 Th. Alkohol und 6 Th. concentrirter Schwefelsäure bereitet, war, zur Befreiung von Alkohol- und Aether- oder Weinöldämpfen, zunächst durch eine zu drei Vierteln mit concentrirter Schwefelsäure gefüllte Flasche, und dann, zur Entfernung der schwefligen Säure, durch eine andere Woulfsche Flasche, concentrirte Kalilauge enthaltend, geleitet. — Das Chlor war mittelst Chlorwasserstoffsäure und Manganhyperoxyd bereitet.

Immer ward das ölbildende Gas gegen das Chlorgas in Ueberschuß gehalten; allein dennoch, und wiewohl die Aether- und Weinöldämpfe zuvor absorbirt waren, bildete sich Chlorwasserstoffsäure, und zwar ohne festen Chlorkohlenstoff. Der unreine Chloräther wurde mit Wasser digerirt und geschüttelt. Er erhitzte sich dabei stark und kam nach einigen Augenblicken in volles Sieden. Nach Abgießung des Wassers und mehrmaliger neuer Waschung wurde er im Sandbade übergezogen, darauf mit concentrirter Schwefelsäure digerirt, und destillirt (wobei die Säure sich stark schwärzte), dann über Aetzkali rectificirt, wiederum über Schwefelsäure abdestillirt (wobei diese sich nicht mehr schwärzte), abermals über Aetzkali rectificirt, und nun, da er etwas trübe geworden, mit einigen Stücken Chlorcalcium geschüttelt, wodurch er seine ganze Durchsichtigkeit wieder bekam.

Die so gereinigte Substanz ward analysirt und — zwar, wegen ihrer schwierigen Verbrennung, wegen der

Flüchtigkeit des Chlorkupfers, und wegen ihrer großen Flüchtigkeit, die nicht erlaubt das Kupferoxyd warm, und folglich auch nicht frei von Feuchtigkeit mit ihr zusammenzubringen — unter folgenden Vorsichtsmafsregeln. Die Verbrennungsröhre wurde 20 bis 22 Zoll lang genommen, der Chloräther in fein ausgezogene Röhrchen eingeschlossen, und diese, mit der Spitze gegen den Boden der großen Röhre gewandt, in dieselbe gelegt, das Kupferoxyd, nach dem Glühen, in einer Glocke über concentrirter Schwefelsäure, von aller Feuchtigkeit entfernt, erkalten gelassen, die Röhre, bis auf zwei bis drei Zoll von den durch einen Schirm geschützten Röhrchen, zum starken Glühen gebracht, weiterhin, auf einer 4 Zoll langen Strecke vom andern Ende, aber nur bis 150° C. erhitzt (um zwar das Wasser zu verflüchtigen, nicht aber das dort verdichtete Chlorkupfer), dann der Aether mit einer Kohle langsam zur Destillation über das glühende Kupferoxyd gebracht, und endlich stark erhitzt. Dadurch ward vollständige Verbrennung und gänzliche Geruchlosigkeit der entwickelten Gase erreicht. Zur Bestimmung des Chlors ward der Aether dampfförmig über glühenden Kalk geleitet, dieser dann in Salpetersäure gelöst und die Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt.

Auf diese Weise ergab sich in zwei Versuchen folgende Zusammensetzung:

	I.	II.
Wasserstoff	3,61	3,57
Kohlenstoff	21,87	21,12
Chlor	72,08	72,56

welche mit der von Liebig gefundenen ziemlich übereinstimmt.

Im Zweifel über die Reinheit der Substanz destillirte Hr. R. den Aether nun abermals, erst über Schwefelsäure (wobei diese sich schwärzte und Chlorwasserstoffsäure entwich), dann über Aetzbaryt, nun wieder

über Schwefelsäure, und so abwechselnd dreimal über beide Stoffe. Jetzt wurden folgende Resultate erhalten:

I. 204 Wasser und 485 Kohlensäure von 554 Aether. — 1528 Chlorsilber von 527 Aether.

II. 243 Wasser und 593 Kohlensäure von 670 Aether. — 1332 Chlorsilber von 461 Aether.

Hieraus folgt:

	Gefunden.		Berechnet. Atome.	
	I.	II.		
Wasserstoff	4,09	4,04	4,03	2
Kohlenstoff	24,21	24,48	24,65	1
Chlor	71,53	71,28	71,31	1

ein Resultat, welches mit dem von Dumas gefundenen übereinstimmt, und zeigt, daß der zuerst untersuchte und auch der von Liebig analysirte Aether unrein gewesen.

Der gewöhnliche Aether hatte bei 12° C. die Dichte 1,256, und unter 756^{mm},0 Druck den Siedpunkt 82°,5 C., bestimmt durch ein mit seiner Kugel ganz in ihn eingetauchtes Thermometer (Liebig fand 82°,4 C., Dumas 85°,0 C.).

Die Dichte des Dampfs, nach Rechnung, würde seyn = 3,45, durch einen Versuch ergab sie sich = 3,478. — Die Data hiezu waren: Gewichtsüberschufs des dampfvollen über den luftvollen Ballon = 0,480 Grm.; — Temp. des Dampfs = 107°; — Barometer = 756^{mm}; Temp. der Luft = 8°,5; Rauminhalt des Ballons = 244 C.C.; beim Dampf gebliebene Luft = 0. — Hiernach Gewicht eines Liters Dampf = 4,5192 Grm.

Durch diese Versuche, schließt Hr. R., ist die Zusammensetzung des Chloräthers erwiesen, aber die Bildung der ungeheuren Menge Chlorwasserstoffsäure, die seine Bildung begleitet, bleibt bis jetzt unerklärlich.

Digerirt und schüttelt man den Chloräther einige Zeit mit einer Lösung von Aetzkali in Weingeist, so entsteht ein weißer Niederschlag, und wenn man einige Stunden hernach die Flasche nur mit der Hand erwärmt, entweicht eine Masse kleiner Gasblasen, die ätherartig riechen, und, angezündet, mit gelber, grünumsäumter Flamme brennen. Verjagt man nun durch Sieden den Rückstand von unzersetztem Chloräther und filtrirt, so ergiebt sich zunächst der Niederschlag als Chlorkalium, gemengt mit etwas kohlsaurem Kali, und die alkoholische Lösung, mit Schwefelsäure gesättigt, giebt beim Abdampfen nichts als schwefelsaures Kali; gemengt mit etwas Chlorkalium und etwas von dem rothen Harz, das sich durch Einwirkung des Kalis auf den Weingeist bildet. Es entsteht also bei dieser Einwirkung des Kalis nichts als Chlorkalium und das erwähnte Gas, welches kein Chlorwasserstoffäther seyn kann, da dieser von Kali zersetzt wird; vielmehr ist dieß Gas das Aldehydenchlorid.

Um das Gas näher kennen zu lernen, wurde ein Gemisch von Chloräther und gesättigter alkoholischer Aetzkali-Lösung drei bis vier Tage lang an einem kalten Ort stehen gelassen, darauf in einem Wasserbade bis 20° oder 25° C. erwärmt, wobei es anfänglich in's Sieden kam, und nun das Gas, in dem Maasse als es entwich, über glühendes Kupferoxyd geleitet. Zuvor ging es jedoch mittelst langer Röhren durch einen Ballon, worin es den in Dampfgestalt mit fortgerissenen Alkohol und Oel absetzen mußte, und dann durch eine zweite Kugel, worin es durch concentrirte Schwefelsäure vollends vom Alkohol- und Aetherdampf befreit wurde. Die Verbrennung mit Kupferoxyd geschah in einem Liebig'schen Apparat, und zwar waren drei solcher Apparate in Bereitschaft gestellt, um successiv drei Analysen zu machen.

Bei der ersten Analyse geschah die Destillation bei 20° bis 25° C., bei der zweiten bei 35° bis 40° und bei

bei der dritten bei 55° C. Die Resultate dieser drei Analysen waren:

	I.	II.	III.
Wasser	0,241	0,337	0,202
Kohlensäure	0,745	0,907	0,504

woraus:

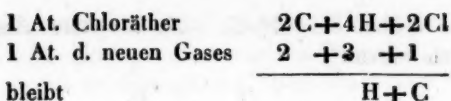
	I.	II.	III.
Kohlenstoff	0,205998	0,250793	0,139360
Wasserstoff	0,026777	0,037444	0,022441

und Atomverhältnifs:

	I.	II.	III.
C	4	4	4
H	6,36	7,31	7,89

Die zunehmende Menge des Wasserstoffs bei diesen drei Versuchen muß der steigenden Temperatur zugeschrieben werden, bei welcher die Destillation geschah. Dadurch ging in demselben Maafse eine grössere Menge Alkohol und Chloräther über, welcher letztere zwar auch, wie der Alkohol, von der vorgeschlagenen Schwefelsäure absorbiert, zugleich aber auch zersetzt wurde und Chlorwasserstoffsäure lieferte. Die Schwefelsäure färbte sich nämlich im Laufe der Operation immer mehr und mehr, und nach 24 Stunden war sie ganz schwarz, zum Beweise, daß die Schwefelsäure wirklich auf die Länge den Chloräther unter Entwicklung von Chlorwasserstoffsäure zersetzt.

Aus diesen Analysen ging indeß hervor, daß das Gas kein Chlorwasserstoffäther seyn konnte, da in diesem $C : H = 4 : 10$. Die erste Analyse hingegen beweist, daß in dem untersuchten Gase $C : H = 4 : 6$ war; nimmt man dies an, und denkt sich 2 At. Chlor hinzugefügt, d. h. nimmt man an, daß das Gas sey $= C_2 H_3 Cl$, so erklärt sich dessen Bildung leicht; denn



oder Chlorwasserstoffsäure, die sich mit dem Kali zu Chlorkalium vereint, welches letztere auch wirklich allein in der Flüssigkeit gefunden wurde.

Zur Bestätigung dieses Resultats wurde ein neues Gemisch von Chloräther und alkoholischer Kalilösung vier Tage lang stehen gelassen, dann bei möglichst niedriger Temperatur destillirt, und die Destillation baldigst abgebrochen, damit die Schwefelsäure nicht Zeit hatte auf den übergegangenen Chloräther zu wirken. Das zur Verbrennung angewandte Kupferoxyd war vollkommen chlorfrei, wurde nach der Verbrennung mit der in Stücke geschnittenen Röhre mit Salpetersäure behandelt und die Lösung mit salpetersaurem Silber gefällt.

Auf diese Weise wurden erhalten: 0,123 Wasser, 0,390 Kohlensäure und 0,655 Chlorsilber, woraus in 100:

	Gefunden.	Berechnet.	Atome.
Kohlenstoff	38,09	38,90	2
Wasserstoff	4,83	4,77	3
Sauerstoff	57,08	56,33	1

Nachdem Hr. R. gefunden, daß das Gas bei -17° C. flüssig werde, versuchte er die Dichtigkeit desselben zu bestimmen, und zwar, wegen der großen Flüchtigkeit der Substanz, nach der Gay-Lussac'schen Methode. Zu dem Ende liefs er das aus der alkoholischen Lösung entwickelte Gas successiv durchstreichen: einen leeren mit Eis erkalteten Ballon, concentrirte Schwefelsäure, Aetzkalilauge (um die Salzsäure aus dem von der Schwefelsäure zersetzten Chloräther aufzufangen), Chlorcalcium, und zwei leere Glaskugeln, erstere bis -13° und letztere bis -22° erkaltet. Allein erstlich entwich, trotz dieser Vorkehrungen, der größte Theil des Gases un-

verdichtet, und von der verdichteten Flüssigkeit ging beim Einfüllen in Glaskügelchen das Meiste verloren. Dann endlich ergab sich, als einige dieser Kügelchen unter einer mit Quecksilber gefüllten Glocke geöffnet wurden, daß nach der Verdampfung der neuen Substanz immer ein Antheil Chloräther zurückblieb. An eine genaue Dichtigkeitsbestimmung war daher nicht zu denken.

Eben so wenig hatten die Versuche, das Gas im Eudiometer zu zerlegen, genügenden Erfolg. Beim Verpuffen desselben über Quecksilber kleidete sich die Röhre immer mit Quecksilberchlorür aus, und trotz eines Ueberschusses von Chlor bildete sich immer etwas Chlorwasserstoffsäure. Es konnte daher nur die Menge des Kohlenstoffs bestimmt werden. Durch zwei Versuche (deren Detail wir hier übergehen), bei denen der Gasrückstand, nach der Verpuffung 4 Stunden lang mit dem Quecksilber stehen gelassen, von Zeit zu Zeit geschüttelt, und dann, zur Absorption der gebildeten Kohlensäure mit etwas Wasser versetzt wurde, ergab sich, daß 1 Volum des Gases 2 Volume Kohlensäure lieferte, also 1 Volum Kohlendampf enthielt.

Hienach und nach der vorherigen Analyse enthielte dann ein Liter des Gases:

1 Liter Kohlendampf	1,09485 Grm.
1,5 - Wasserstoff	0,13407 -
0,5 - Chlor	1,58508 -
1 Liter Gas	2,81400 Grm.

woraus die Dichte = 2,166.

Kalium kann nicht zur Analyse des Gases angewandt werden. Bei geringer Wärme (nicht in gewöhnlicher Temperatur) zerlegt es zwar dasselbe, unter Erglühung, Ablagerung von Kohle und Bildung einer weißen Substanz (vielleicht Naphthalin); allein es bildet sich neben Chlorkalium immer ein wenig Quecksilberchlorür, herrührend von dem Quecksilber, welches das Ka-

lium bei Einbringung in die gekrümmte Röhre immer in geringer Menge mit sich führt. — Durch den elektrischen Funken liefs sich das Gas gar nicht zersetzen (im Volumen verringern), selbst als etwas Kalilauge in das Eudiometer gebracht ward.

104. *Aldehydenbromid.* Zur Bereitung dieser Verbindung stellte Regnault natürlich erst Bromäther dar und zwar indem er Brom tropfenweis in einen Strom von ölbildendem Gas fallen liefs, welches aus 1 Th. Alkohol und 6 Th. concentrirter Schwefelsäure bereitet, zuvor durch concentrirte Schwefelsäure und durch concentrirte Aetzlauge gegangen war. Das Brom entfärbte sich augenblicklich und verwandelte sich in Bromäther; aber immer entwickelte sich dabei Bromwasserstoffsäure. Durch Waschen mit Kalilauge und mehrmalige Destillation abwechselnd über concentrirte Schwefelsäure (wobei diese sich anfangs schwärzte, zuletzt aber fast farblos blieb) und Aetzbaryt, wurde er gereinigt.

So gereinigt, war der Bromäther eine farblose, sehr flüchtige, süfs schmeckende und angenehm, ähnlich wie der Chloräther, riechende Flüssigkeit, die auf Papier zwar Flecke, aber bald verschwindende machte. Bei 21° C. hatte er die Dichte 2,164. Unter 762^{mm} Druck siedete er bei $129^{\circ},5$ C., und bei -12° bis -15° bestand er zu einer weifsen krystallinischen, wie Kampher aussehenden Substanz.

Unter gleichen Vorsichtsmafsregeln wie der Chloräther zerlegt, gab er folgende Resultate ¹⁾:

1) In einer früheren, an die Pariser Academie gerichteten Notiz hat Hr. F. D'Arcet (*L'Institut*, No. 105 p. 150) unter andern folgende Data (jedoch ohne Detail der Versuche) über den Bromäther (der übrigens schon von Balard dargestellt worden) bekannt gemacht.

Dichte, als Flüssigkeit, bei 13° C.	= 2,128
Siedpunkt	= 130° C.
Dichte als Gas	= 6,37

Zusammensetzung: 13,435 Kohle, 2,321 Wasserstoff, 84,244

I. 281 Wasser und 657 Kohlensäure aus 1409 Aether
 II. 179 - und 415 - aus 903 -
 daraus:

	Gefunden.		Berechnet. Atome.	
	I.	II.		
Kohlenstoff	12,893	12,708	13,223	1
Wasserstoff	2,216	2,203	2,159	2
Brom	84,891	85,089	84,618	1

Die Dampfdichte, in Analogie mit dem Chloräther, würde seyn:

1 Vol. Kohlenstoff	0,84279
2 Vol. Wasserstoff	0,13760
1 Vol. Brom	5,39337
	<hr/>
	6,37376.

Ein Versuch gab:

Dichte des Dampfs = 6,485

Gewicht eines Liters Dampf = 8,426 Grm.

Die Data dieses Versuchs waren: Ueberschufs des dampfvollen über den luftvollen Ballon = 0,747 Grm.
 — Temperatur des Gewägten = 23°. — Luftdruck = 763 Millimet. — Temp. des Dampfs, nach Quecksilbertherm. = 181°,5, nach Luftthermomet. = 178°,8. — Volum des Dampfs bei 23° = 262 C.C. — Luftdruckstand beim Dampf, bei 23° = 41 C.C.

Der Bromäther ist eben so stabil wie der Chloräther. Er wird nicht merklich von Schwefelsäure zersetzt, auch nicht von Kali, sobald dies nicht in Alkohol gelöst ist, wobei dann Aldehydenbromid entsteht. Dagegen wird er von Kalium schon in der Kälte zersetzt, in der Wärme mit Entflammung. Brom ist, selbst im Sonnenlicht, ohne Wirkung, Chlor im Tageslicht eben-

Brom, entsprechend der Formel $C_2H_4Br_2$. — Ammoniakgas wirkt nicht auf ihn; auch nicht Brom in Ueberschufs bei Sonnenlicht; es entsteht kein Bromkohlenstoff und keine Bromwasserstoffsäure.

falls; im Sonnenschein zersetzt es ihn aber langsam, unter Entwicklung saurer Dämpfe, aber ohne Bildung von festem Chlorkohlenstoff.

Mischt man Bromäther mit einer gesättigten Lösung von Aetzkali im Alkohol, so bildet sich Bromkalium, das sich niederschlägt, und *Aldehydenbromid*, das als Gas entweicht, wenn man die Mischung bis 30° oder 40° C. erwärmt. Zur Reinigung dieses Gases darf man es nicht durch concentrirte Schwefelsäure leiten, da es von dieser zersetzt wird; R. leitete es daher durch etwas Wasser und eine lange Röhre mit Chlorcalcium.

Zum Behufe einer Analyse wurde das Gas anfangs unmittelbar nach seiner Entwicklung über Kupferoxyd geleitet, und so gefunden $H : C = 2 : 3,18$. Da es sich indess durch eine Kältemischung von Eis und Kochsalz zur Flüssigkeit verdichten, und, wegen der mäßigen Flüchtigkeit des Bromäthers, von diesem ganz befreien läßt, so wurde eine genauere Analyse dieses Bromids mit ihm in flüssiger Gestalt angestellt.

Aus 422 wurden erhalten: 111 Wasser und 343 Kohlensäure. Diefs giebt:

	Gefunden.	Berechnet.	Atome.
Kohlenstoff	22,474	23,136	2
Wasserstoff	2,923	2,833	3
Brom	74,603	74,031	1

0,903 Grm. flüssiges Bromid in einem Glaskügelchen in eine mit Quecksilber gefüllte Glasglocke gebracht, gaben 199,5 C. C. Gas bei 16°,5 C. und 762 Millimet. Daraus ist:

Gewicht eines Liter Dampf	4,795 Grm.
Dichte	3,691

übereinstimmend mit:

1,5 Vol. Wasserstoff	0,10320
1 Vol. Kohlenstoff	0,84279
0,5 Vol. Brom	2,69668
1 Vol. Aldehydenbromid	3,64267

In flüssiger Gestalt ist das Aldehydenbromid farblos, äußerst dünnflüssig, aber nicht unangenehm riechend, bei gewöhnlicher Temperatur destillirend und von 1,52 Dichte.

Gasförmig löst es sich sehr merklich in Wasser.

Von Chlor wird es zersetzt, und umgewandelt in eine ätherische Flüssigkeit, die schwerer als Wasser ist, und in allem dem Chloräther gleicht.

Von Brom wird es ähnlich zersetzt. Als ein Glaskügelchen, in welchem es mehrere Tage lang mit Brom im Sonnenschein gestanden hatte, geöffnet wurde, gab es saure Dämpfe (vermuthlich Bromwasserstoffsäure), und eine Flüssigkeit, ganz dem Bromäther gleich. Diese, mit Kalilauge und concentrirter Schwefelsäure gereinigt und dann analysirt, gab 27 Wasser und 78 Kohlensäure von 230 Substanz, also auf 100:

Wasserstoff	1,304
Kohlenstoff	9,377

was zwar gegen das Chlor zu wenig ist, aber doch das Verhältniß $C : H_2$ darbietet, weshalb dann auch Regnault nicht zweifelt, daß die untersuchte Substanz regenerirter Bromäther gewesen sey.

Von Chlor- und Bromwasserstoffsäure wird das Aldehydenbromid nicht zersetzt; von Kalium in gewöhnlicher Temperatur langsam, in der Wärme aber sehr lebhaft, unter Erglühen des Kaliums, Bildung von Chlorkalium und Ablagerung von Kohle.

Das Aldehyden, C_2H_3 , dadurch abzuscheiden, gelang nicht. Auch Hinwegleitung über glühendes Eisen führte nicht zum Ziel; wie schwach auch die Röhre geglüht wurde, immer lagerte sich Kohle ab, und es schien dabei ein Gemeng von mehreren Kohlenwasserstoffen zu entweichen. Bei Dunkelrothgluth der Röhre enthielt das entweichende Gas (welches stark nach Naphthalin roch) in 100 Volumen 110 Vol. Wasserstoff und 45 Vol. Kohlenstoff. Bei geringerer Hitze bestanden 100 Vol. aus 129 Vol. Wasserstoff und 76 Vol. Kohlenstoff; und

bei noch schwächerer, als der Röhre nur von Ferne glühende Kohlen genähert wurden, enthielten 100 Vol. des Gases 151 Vol. Wasserstoff und 83 Vol. Kohle. ,

105. *Aldehydenjodid*. Den zur Darstellung dieser Verbindung nöthigen *Jodäther* bereitete Regnault, indem er ölbildendes Gas auf den Böden eines langhalsigen Kolbens hinableitete, der bis 50° oder 60° erwärmt war und Jod enthielt ¹⁾. Nach Kurzem schmilzt das Jod unter Annahme einer braunen Farbe, und im Halse des Kolbens setzen sich gelbliche Nadeln ab, die bei fortgesetzter Einwirkung des ölbildenden Gases ganz weifs werden. Nimmt man diese mit ammoniakalischen oder alkalischen Wasser auf, erhält man eine krystallinische Substanz, die, wohl gewaschen und unter der Luftpumpe getrocknet, Jodäther ist. Nach dem Trocknen ist dieser etwas gelb. Man erhält ihn indess in ganz farblosen perlmutterartig glänzenden Nadeln, wenn man ihn mit etwas Quecksilber zerrieben, einem trocknen Luftstrom von 45° bis 50° C. aussetzt.

So bereitet, stellt der Jodäther seidenglänzende Nadeln dar von ätherartigem, sehr lebhaftem durchdringenden Geruch, der Kopfweh bewirkt und zu Thränen reizt. Er zersetzt sich freiwillig, selbst im Vacuo, und die Wirkung des Lichts, selbst des gewöhnlichen Tageslichts, beschleunigt diese Zersetzung auffallend. Er schmilzt bei 73° C.; und in höherer Temperatur, selbst im Wasserbade, wird er braun, und zersetzt sich endlich vollständig.

Er ist unlöslich in Wasser, löslich aber in Alkohol, doch viel weniger als der Chlor- oder Bromäther. Von Aether wird er stark gelöst, und bei freiwilliger Verdunstung in schwach gelben Krystallen abgesetzt.

In einem Strom von Chlor wird er zersetzt; es bildet sich Chlorjod in gelblichen Krystallen und Chlor-

1) Diese Methode ist, nach Regnault, vorzüglicher als die Faraday'sche, wobei man ein Gemenge von Jod und ölbildendem Gas dem Sonnenlicht aussetzt.

äther, der vermöge der stattfindenden Temperaturerhöhung durch den Gasstrom fast gänzlich fortgeführt wird. Brom hat eine ähnliche Wirkung; es bildet Bromjod und Bromäther aus ihm.

Von Kalium wird es selbst in der Kälte zersetzt. Kali wirkt nur in Alkohol gelöst auf ihn ein und bildet dann Aldehydenjodid.

1,538 Grm. eines mit ammoniakalischem Wasser gewaschenen, und darauf im Vacuo über Schwefelsäure bei Ausschluss von Licht getrockneten Jodäthers gaben bei Verbrennung mit Kupferoxyd 0,202 Grm. Wasser und 0,477 Grm. Kohlensäure. Daraus hat man:

	Gefunden.	Berechnet.	Atome.
Kohlenstoff	8,575	8,705	1
Wasserstoff	1,459	1,421	2 . . 1)
Jod	89,946	89,874	1

Die Dichte des Jodäthers in Gasgestalt lässt sich wegen seiner leichten Zersetzbarkeit nicht bestimmen. Ist dabei die Verdichtung dieselbe wie beim Chlor- und Bromäther, so würde sie $\approx 9,6815$ seyn.

Das *Aldehydenjodid* bildet sich bei Uebergießung des Jodäthers mit alkoholischer Kalilösung. Die Einwirkung ist dabei sehr heftig, hört aber nach einiger Zeit auf, und wird erst vollständig, wenn man das Gemeng bis 50° oder 60° C. erwärmt. Es entweicht dabei ein lauchartig riechendes Gas, welches man, um es zu reinigen, durch etwas Wasser und durch eine enge Röhre mit Chlorcalcium zu leiten hat. Lässt man das Gas durch einen Apparat gehen, der von einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz umgeben ist, so verdichtet sich nur

- 1) Dieselbe Zusammensetzung hat auch Hr. F. D'Arcet gefunden (in der erwähnten Notiz), der übrigens in Angabe der Eigenschaften überall mit Regnault übereinstimmt (ausgenommen beim Schmelzpunkt, den er $\approx 70^{\circ}$ C. angiebt). Die Dampfdichte vermochte derselbe ebenfalls nicht experimentell zu bestimmen.

wenig, das austretende Gas riecht nicht mehr lauchartig und die entstandene Flüssigkeit ist permanent in gewöhnlicher Temperatur. Gas und Flüssigkeit sind also ganz verschiedener Natur. Das Gas ist nämlich ölbildendes Gas, die Flüssigkeit scheint das Aldehydenjodid zu seyn.

Dafs das Gas ölbildendes sey, ging hervor: 1) aus einer Verbrennung mit Kupferoxyd, wobei Wasserstoff und Kohlenstoff sehr nahe in dem Atomenverhältnifs 2 : 1 erhalten wurden, und das Kupferoxyd, in Salpetersäure gelöst, auf Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd nur eine höchst unbedeutende Menge Jodsilber (0,015 Grm. auf 0,210 Grm. Wasser und 0,516 Kohlensäure, die durch die Verbrennung entstanden waren) erhalten wurde; 2) aus zwei Verpuffungen im Eudiometer mit Sauerstoffgas. 1 Vol. Gas verzehrte dabei im Durchschnitt 3 Vol. Sauerstoff und erzeugte 2 Vol. Kohlensäure enthielt also 1 Vol. Kohlendunst und 2 Vol. Wasserstoff.

Die Flüssigkeit (das Aldehydenjodid) war in zu geringer Menge vorhanden, um, nach einer fehlgeschlagenen Analyse, mehr mit ihr zu unternehmen als eine Dichtigkeitsbestimmung ihres Gases nach Gay-Lussac's Methode. Diese Bestimmung gab:

Dichte des Dampfs	= 4,78
Gewicht eines Liters Dampf	= 6,202 Grm.

Die Data waren: Gewicht der Flüssigkeit = 0,222 Grm.; Temperatur = 62°,5 C., Barometer = 765 Millim.; Höhe des Quecksilbers in der Glocke über dem äufsern = 89 Millim.; Volum des Dampfs = 50 C. C.

Die Dichte des Dampfs, nach der Analogie berechnet, würde seyn:

1 Vol. Kohlendampf	0,84279
1,5 - Wasserstoff	0,10320
0,5 - Jod	4,35055
1 Vol. Dampf	5,29654.

Die beobachtete Dichte ist gröfser, vielleicht wegen

Unreinheit der Flüssigkeit, weicht aber doch nicht so sehr von dem berechneten Resultat ab, daß man den Körper für etwas anderes als Aldehydenjodid halten könnte. Die Zeit erlaubte Hrn. Regnault keine ferneren Versuche.

Das Jodid des Aldehydens besitzt übrigens gleichen Geruch wie das Chlorid und Bromid desselben, und ist weniger flüchtig als letzteres.

Nimmt man das bis jetzt freilich noch hypothetische Aldehyden als Radical an, so kann man folgende Reihe bilden:

Aldehyden	C_4H_6
Aldehydenchlorid	$C_4H_6Cl_2$
Aldehydenbromid	$C_4H_6Br_2$
Aldehydenjodid	$C_4H_6J_2$
Chloräther	$C_4H_6Cl_2 + H_2Cl_2$
Bromäther	$C_4H_6Br_2 + H_2Br_2$
Jodäther	$C_4H_6J_2 + H_2J_2$
Aldehyd	$C_4H_6O + H_2O$
Aldehydsäure	$C_4H_6O_2 + H_2O$
Essigsäure	$C_4H_6O_3 + H_2O$

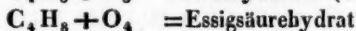
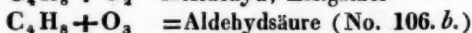
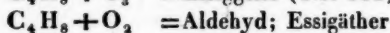
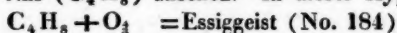
Als Beweis der Richtigkeit der für den Chlor-, Brom- und Jodäther aufgestellten Zusammensetzung führt Hr. R. noch an, daß bei Behandlung des ersteren mit Kalium in der Kälte nicht ölbildendes Gas entweiche, wie man bisher geglaubt, sondern, nach einer Beobachtung von Liebig, Aldehydenchlorid gemengt mit Wasserstoffgas.

Das Chlorid, Bromid und Jodid des Aldehydens kann man übrigens ansehen, als ölbildendes Gas, in welchem 2H durch die äquivalente Menge Chlor, Brom, oder Jod ersetzt worden sind.

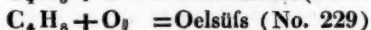
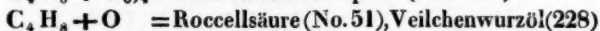
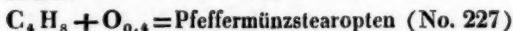
106) *Aldehyd* (*Sauerstoffäther*, worunter aber auch das Acetal verstanden wurde). Eins der Producte der Oxydation des Alkohols bei seiner Destillation mit Manganhypoxyd und Schwefelsäure, Producte, zu denen überdieß gehören: Kohlensäure, Ameisensäure, Ameisenäther, Essigsäure, Essigäther und Spuren von Aether, nicht aber Acetal (No. 107).

Das Aldehyd hat zu Bestandtheilen $C_4H_8O_2$, wie der Essigäther (No. 101), mit dem es also isomer ist, gegen den es indess in Dampfgestalt nur das halbe specifische Gewicht besitzt.

Wie diese Bestandtheile angeordnet seyen, läßt sich natürlich nur vermuthen. Bei Annahme des Aldehydens (C_4H_6) wäre das Aldehyd das Hydrat vom Oxyd dieses Radicals. Auch kann man es als ein Oxyd des Aetherins (C_4H_8) ansehen. In dieser Hypothese hätte man:



ferner:



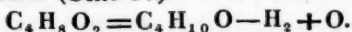
u. a. m.

wenn man annehmen dürfte, daß der in diesen Verbindungen supponirte Kohlenwasserstoff identisch sey mit dem Aetherin. Indess ist auf diese ganze Reihe kein großes Gewicht zu legen.

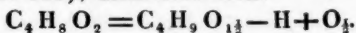
Jedenfalls ist das Aldehyd $C_4H_{12}O_2 - H_4$, d. h. Alkohol, dem durch die oxydirende Wirkung des Manganhypoxys ein Drittel seines Wasserstoffs entzogen worden ist. Und in Anspielung auf diese theilweise Dehydrogenisation des Alkohols hat es auch seinen Namen bekommen. Wie aber diese Entwasserstoffung geschehe, wissen wir nicht. Nach Dumas's Ansichten (Siehe S. 97)

würde man vorauszusetzen haben, daß der Alkohol in Wasser und Aetherin zerließe, und daß das letztere zwei Atome Sauerstoff aufnähme. Nach der Aethyltheorie dagegen würde man sagen müssen, der Alkohol zerfalle in Wasser und Aethyloxyd ($C_4H_{10}O_1$), und letzteres verliere $2H$ und nehme $1O$ auf. Nach der Ansicht endlich, daß der Alkohol $C_4H_8O_2 + H_4$ sey, würde derselbe bloß $4H$ verlieren.

Ueber den Werth dieser Hypothesen läßt sich nicht urtheilen, bevor der Proceß der Bildung des Aldehyds nicht näher untersucht worden, besonders ehe man nicht gezeigt hat, weshalb die Mitwirkung der Schwefelsäure dazu erforderlich ist. Es könnte seyn, daß, vor der Erzeugung des Aldehyds, Aether gebildet würde. Dann hätte man, wie eben bemerkt, und nach Dumas's *Substitutionstheorie* (Seite 97)

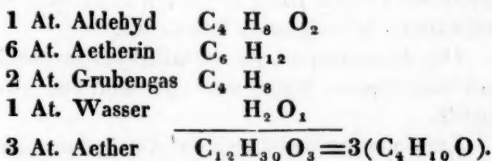


Es könnte aber auch Acetal ($C_4H_9O_{1\frac{1}{2}}$) zuvor gebildet werden (No. 107); dann hätte man:



Aether, Acetal, Aldehyd, Essigsäure u. s. w. haben eine Zusammensetzung von gleichem Typus (Seite 97).

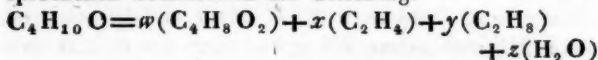
Das Aldehyd entsteht auch, wenn *Aether* dampfförmig durch eine glühende Glasröhre geleitet wird. Es bilden sich dabei außerdem: Aetheringas, Grubengas und Wasserdampf. Um diese Entstehungsart des Aldehyds zu verdeutlichen, giebt Liebig folgendes Additions-exempel:



Dies ist richtig, aber eben so gewiß ist, daß der

Aether nach unzähligen Verhältnissen in die vier erstgenannten Körper zerfallen könnte.

Bildet man nämlich nach den in XXXI. 212 ausgesprochenen Grundsätzen die Gleichung:



so erhellt, dafs man zur Bestimmung der vier unbekannten Gröfsen w , x , y , z nur drei Gleichungen hat, nämlich:

$$4 = 4w + 2x + 2y$$

$$10 = 8w + 4x + 8y + 2z$$

$$1 = 2w + z$$

dafs also das Problem ein unbestimmtes ist, ähnlich den XXXI. 214. und XXIX. 101 erwähnten.

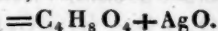
Ein Körper, der *drei* Elemente enthält, darf in nicht mehr als *drei* Producte zerfallen, wenn das Verhältnifs dieser ein bestimmtes seyn soll. In *drei* Producte könnte ein solcher *immer* zerfallen, und das Verhältnifs dieser wäre *ein festes*, die Producte aber könnten *beliebige* Verbindungen von jenen drei Elementen oder zwei derselben seyn. In *zwei* Producte endlich kann ein solcher Körper nur *in besonderen Fällen* zerfallen.

106. b. *Aldehydsäure*. (Sehr wahrscheinlich identisch mit der *Lampensäure*.) Sie entsteht, wenn man 1 At. Aldehyd ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$), in Wasser gelöst, mit 2 At. Silberoxyd (Ag_2O_2) erwärmt. Dabei wird 1 At. des Oxyds reducirt, und das andere verbindet sich mit der gebildeten Aldehydsäure zu einem neutralen Salze. Wird dieß Salz wiederum mit 1 At. Silberoxyd digerirt, so verwandelt es sich, unter Reduction des Oxyds und ohne Aufbrausen, in essigsäures Silberoxyd.

Die Zusammensetzung der Aldehydsäure ist bis jetzt noch nicht genau festgesetzt. Es sind hier zwei Fälle möglich.

Entweder verbindet sich das Aldehyd als Ganzes mit dem Sauerstoff des ersten Atom Silberoxyds; dann ist sie $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3$, ihr Silbersalz $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3 + \text{AgO}$, und bei

Reduction des dritten Atoms Silberoxyd giebt sie was-
serhaltige Essigsäure, verbunden mit Silberoxyd

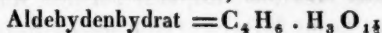


Oder das Aldehyd verliert, bei Reduction des er-
sten Atoms Silberoxyd, 2 At. Wasserstoff; dann wird
die Aldehydsäure $\text{C}_4 \text{H}_6 \text{O}_2$, ihr Silbersalz $\text{C}_4 \text{H}_6 \text{O}_2 + \text{AgO}$
und es geht bei Reduction des dritten Atoms Silberoxyd
in essigsaures Silber $= \text{C}_4 \text{H}_6 \text{O}_3 + \text{AgO}$ über.

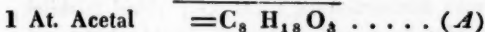
Nach der letzteren Ansicht, die indess Liebig für
weniger wahrscheinlich hält, wäre die Aldehydsäure *essige
Säure*.

107. *Acetal* (*Sauerstoffäther*, worunter aber auch
das Aldehyd verstanden worden ist). Entsteht aus der
Oxydation des Alkohols, unter Mitwirkung des Platin-
schwarzes, zugleich mit Aldehyd, Essigsäure und Essig-
äther.

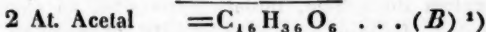
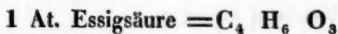
Nach seinen Bestandtheilen $\text{C}_4 \text{H}_9 \text{O}_{1\frac{1}{2}}$ oder $\text{C}_8 \text{H}_{18} \text{O}_3$
läßt sich das Acetal betrachten, entweder als:



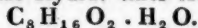
oder als eine Verbindung von Aether und Aldehyd, da



oder als ein Essigäther mit drei Mal so viel Aether als
der gewöhnliche, da

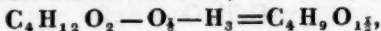


oder endlich als das Hydrat eines Aetherinoxyds



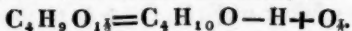
1) Aus den Relationen (A) und (B) folgt, daß 2 At. Aldehyd
= 1 At. Essigsäure + 1 At. Aether, also = 1 At. Essigäther, wie
schon unter No. 106 bemerkt.

Den Vorgang bei der Entstehung des Acetals aus dem Alkohol kennen wir nicht, wir wissen nur, dafs:



d. h. dafs der Alkohol bei seiner Umwandlung $\frac{1}{2}$ At. Sauerstoff und 3 At. Wasserstoff verliert. (S. 63.)

Das Acetal könnte übrigens durch einen Oxydationsprocefs aus dem Aether entstehen, da:



108. *Chloroform*, die bei Destillation des Alkohols (auch des Essiggeistes) mit einer Lösung von Chlorkalk (chlorigsaurem Kalk) entstehende Flüssigkeit. Es ist, nach Dumas, derselbe Körper, den Liebig früher (XXIV. 259) für Chlorkohlenstoff C_2Cl_3 hielt.

Das Chloroform ist, seiner Bildung nach, dem Aldehydenchlorid analog. Es entspringt offenbar aus einer Art von Chloräther $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ (die bis jetzt aber noch nicht isolirt worden) durch Verlust von Chlorwasserstoffsäure (Cl_2H_2), welche sich mit dem Kalk verbindet. Daher nennt Mitscherlich diesen Körper *Chlorätherid*.

Denkt man sich im Chloroform $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_6$ das Chlor durch eine aequivalente Menge Sauerstoff ersetzt, so hat man Ameisensäure $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_3$. Und wirklich, wenn man Chloroform mit Kalilauge kocht, bekommt man Chlorkalium und ameisen-saures Kali.

109. *Bromoform*. Von ihm gilt mutatis mutandis alles beim Chloroform Gesagte.

110. *Jodoform*. Ist der feste Körper, welcher sich, neben Jodkalium, bildet, wenn man zu einer alkoholischen Jodlösung eine gleichfalls alkoholische Auflösung von Kali hinzusetzt. Er wurde von Serullas entdeckt und für eine Verbindung von 1 At. Jod, 2 At. Kohlenstoff und 2 At. Wasserstoff ausgegeben (V. 326). Später fand Mitscherlich durch eine Analyse (XI. 162) diesen Körper bestehend aus: 1 At. Kohlenstoff, 3 At. Jod und einer so geringen Menge Wasserstoff, dafs er sie

sie glaubte vernachlässigen zu können (der Wasserstoffgehalt beträgt auch dem Gewichte nach nur 0,25 Proc.). Vermuthlich ist Dumas durch die Analogie dieses Körpers mit dem Chloroform und durch die Bildung des ameisensauren Kalis bei seiner Behandlung mit Kali zur Auffindung des Wasserstoffs gelangt. Wie dem auch sey, die Zusammensetzung $C_2H_2J_6$ ist neuerlich auch von Mitscherlich bestätigt (XXXIII. 334).

Die Bildung dieses Körpers geschieht wohl so, daß 16J sich mit dem Aetherin des Alkohols zu $C_4H_8J_{16}$ verbinden, und daß das Kali aus dieser Verbindung Jodwasserstoffsäure (J_4H_4) abscheidet. Aufser dem Jodoform wird auch nur Jodkalium in der Flüssigkeit gefunden.

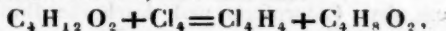
112. *Chloral*, das Product der vollendeten Einwirkung des Chlors auf den Alkohol.

Die Bildung dieses ziemlich verwickelten Körpers hat Dumas recht glücklich erklärt. Er zeigt, daß das Chlor nur auf den Wasserstoff des Alkohols wirkt, aber ungleich auf die verschiedenen Theile desselben, daß es nämlich den einen Theil bloß als Chlorwasserstoffsäure fortführt, einen andern aber nicht nur allein auf diese Weise entfernt, sondern auch zugleich in aequivalenter Menge ersetzt, so daß ein At. Chlor für ein ausgeschiedenes Atom Wasserstoff eintritt. Der bloß fortgeführte Wasserstoff ist, nach Dumas, mit Sauerstoff verbunden als Wasser im Alkohol, der fortgeführte und zugleich ersetzte Theil dagegen bildet nach ihm einen Bestandtheil des Aetherins ¹⁾.

1) Späterhin hat Dumas diese Ansichten noch verallgemeinert und daraus seine *Substitutionstheorie* gebildet, als deren Grundsätze er in seinem *Traité* (T. V p. 99) folgende drei auführt:

1) Wenn ein wasserstoffhaltiger Körper der entwasserstfenden Wirkung des Chlors, Broms, Jods, Sauerstoffs u. s. w. ausgesetzt wird, so nimmt er, für jedes verlierende Atom Wasserstoff, ein Atom Chlor, Brom, Jod oder ein halbes Atom Sauerstoff auf.

Darnach zerfällt der Proceß der Chloralbildung in zwei Perioden. In der ersten wird bloß das Wasser des Alkohols zersetzt, und man hat:



d. h. aus 1 At. Alkohol und 4 At. Chlor entspringen 2 At. Chlorwasserstoffsäure und Essigäther ($C_4H_8O_2$).

2) Dieselbe Regel gilt auch, wenn der wasserstoffhaltige Körper zugleich Sauerstoff einschließt.

3) Enthält der wasserstoffhaltige Körper zugleich Wasser, so verliert dieses seinen Wasserstoff, ohne daß etwas dafür an die Stelle eintritt; allein wenn man dem Körper von nun an noch mehr Wasserstoff entzieht, so wird letzterer wie vorhin ersetzt.

Es ist wohl noch zu früh über diese, jedenfalls beachtenswerthe Theorie aburtheilen zu wollen; allein einige Bemerkungen werden nicht unzeitig seyn.

Dumas glaubt, wie man sieht, die Wirkung des Chlors auf den Wasserstoff einer Substanz als ein Kennzeichen betrachten zu dürfen, in welchem Zustande sich derselbe in dieser Substanz befinde. Wird der Wasserstoff bloß fortgeführt, so wäre er als Wasser zugegen gewesen, wird er fortgeführt und zugleich ersetzt, so hätte er sich als Kohlenwasserstoff darin befunden. Da nun bei der Einwirkung des Chlors auf den Alkohol beiderlei Entfernuungsweisen des Wasserstoffs vorkommen, so sieht Dumas es als erwiesen an, daß der Alkohol aus Aetherin und Wasser bestehe. Allein bei der Bildung des Chlorals kann man offenbar noch einen dritten Zustand des Wasserstoffs unterscheiden, denjenigen nämlich, in welchem er weder fortgeführt noch ersetzt wird. Trotz des Ueberschusses von Chlor, den man bei Darstellung des Chlorals anwendet, bleiben nämlich 2 At. Wasserstoff in diesem Körper. Es fragt sich also: in welchem Zustande befand sich dieser Antheil des Wasserstoffs; warum wird er nicht auch durch Chlor ersetzt? Dieselbe Bemerkung gilt für viele andere Körper.

Bei der Einwirkung von Chlor, Brom Jod, Sauerstoff oder eines ähnlichen Körpers auf eine wasserstoffhaltige Substanz werden immer zwei Producte gebildet, nämlich Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoffsäure, oder Wasser und mindestens *Ein* anderes, welches den Kohlenstoff der zerlegten Substanz enthält. Es sind hier zwei Fälle möglich: Entweder verbinden sich diese beiden Producte chemisch oder sie thun es nicht. Die letzteren Fälle sind wohl die häufigeren, und Dumas betrachtet daher auch sie

Diese Ansicht wird dadurch unterstützt, daß das Daseyn des Essigäthers wirklich von Dumas nachgewiesen ist; es könnte sich wohl auch Aldehyd dabei bilden, da dasselbe gleiche Zusammensetzung mit dem Essigäther hat.

Die zweite Periode beginnt nach vollendeter Zersetzung des im Alkohol supponirten Wassers, und der

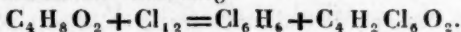
beim Chlor nur allein; zu ihnen gehört unter andern die Bildung des Chlorals.

Allein die ersten Fälle, die Fälle einer chemischen Vereinigung der gebildeten Producte, kommen auch vor, und ganz ohne Zweifel stellt der *Chloräther* $C_4H_5Cl_3$ einen solchen dar. Er ist offenbar eine chemische Verbindung von Chlorwasserstoffsäure (C_4H_5) und Aldehydenchlorid ($C_4H_5Cl_2$), denn wäre er ein bloßes Gemenge von beiden, könnte er der Einwirkung einer wässrigen Kalilauge nicht widerstehen. Die Bildung des Chloräthers würde nach der Substitutionstheorie unerklärlich seyn, wenn man ihn nicht als eine Verbindung von Cl_2H_2 und $C_4H_5Cl_2$ ansieht. Allein so genügend auch dann die Erklärung seyn mag, so schwierig und willkürlich wird sie in denjenigen Fällen werden, wo es etwa nicht gelingt das Product der Einwirkung des Chlors auf eine organische Substanz in seine näheren Bestandtheile zu zerlegen.

Willkürlich und gekünstelter scheint ferner die Substitutionstheorie in den Fällen, wo Sauerstoff auf eine wasserstoffhaltige Substanz einwirkte.

Um die Entstehung der Kohlensäure aus der *Oxalsäure*, bei Behandlung mit Salpetersäure, zu erklären, nimmt Dumas die Oxalsäure *wasserhaltig* an, also $=C_2O_3+H_2O$, und sagt dann, der Wasserstoff werde (da er als Wasser vorhanden) ohne Ersetzung (als Wasser) fortgeführt, und so entstehe C_2O_3+O , das heißt CO_2 oder Kohlensäure. Warum hier der Sauerstoff der Salpetersäure das Wasser zersetzen soll, um wieder Sauerstoff daraus zu entwickeln, ist nicht wohl abzusehen. — Für die Umwandlung der *Ameisensäure* in Kohlensäure durch den Sauerstoff von Quecksilber- oder Silberoxyd, nimmt er dagegen die erstere Säure *wasserfrei* an $=C_2H_2O_3$, läßt die $2H$ gegen Ersetzung durch IO fortführen und so Kohlensäure $C_2OO_2 = C_2O_4$ entstehen. Es ist aber kein Grund vorhanden, die Ameisensäure hier nicht auch wasserhaltig anzunehmen, das heißt, $=C_2H_2O_3+H_2O$. Dann würde man nach Dumas's Grundsätzen erhalten $=C_2OO_2+O$, also C_2O_4 .

Vorgang dabei besteht in der Einwirkung des Chlors auf den gebildeten Essigäther. Dieser nimmt 6 At. Chlor auf, und verliert dafür 6 At. Wasserstoff, die sich mit andern 6 At. Chlor zu Chlorwasserstoffsäure verbinden, entsprechend der Gleichung:



Eine ähnliche Ausstellung trifft die Erklärung der Bildung von Essigsäure und Ameisensäure und Alkohol. (S. No. 89.)

Er löst 40 zum C_4H_8 des Alkohols treten, aber nicht direct, sondern nachdem die in $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2$ und H_4O_2 zerfallen sind, diese Producte verbinden sich nun zu $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_4$, d. h. zu wasserhaltiger Essigsäure. Die Erklärung muß um so mangelhafter erscheinen, als erstlich der Körper $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2$ zur Zeit noch unbekannt ist, und als man andererseits nicht eigentlich die Bildung von $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_4$, sondern die von $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ zu erklären hat.

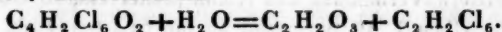
Bei dem Fall mit der Bildung der Ameisensäure erklärt Dumas dagegen die Bildung der *wasserfreien* Säure. Er läßt 80 zum C_4H_8 treten, in C_4O_4 und H_8O_4 zerfallen, und von dem letzteren Wasser die Hälfte, also H_4O_2 mit dem C_4O_4 zur wasserfreien Ameisensäure zusammentreten.

Die Bildung dieser beiden Säuren aus Alkohol wäre demnach der des Chloräthers in sofern analog, als dabei wenigstens eine theilweise Vereinigung der durch den entwasserstoffend wirkenden Körper erzeugten Producte zu Stande kommt; aber diese Fälle unterscheiden sich von jenem dadurch, daß bei ihnen ein Theil der zerlegten Substanz, d. h. das mit dem Aetherin verbundene Wasser des Alkohols, auf das natürlich der von außen hinzutretende Sauerstoff nicht wirken kann, unverändert abgetrennt wird.

Die Entstehung des Aldehyds aus dem Alkohol, von dem es bloß durch einen Mindergehalt von 4 Atomen Wasserstoff verschieden ist, läßt sich übrigens nach der Substitutionstheorie nicht erklären, falls bewiesen werden kann, daß das Aldehyd geradexu, ohne Zwischenbildung anderer Stoffe, aus dem Alkohol erzeugt wird. Will man aber annehmen, daß aus dem Alkohol erst Aether und nun aus diesem Acetal entstehe, so hat die Erklärung des Aldehyds keine Schwierigkeit. Es würde sich bilden, wie man es Seite 93 und am Schlusse dieser Anmerkung angedeutet findet. Doch solche Erklärungen haben, solange sie sich nur auf Vermuthungen stützen, keinen großen Werth.

$C_4H_2Cl_6O_2$ bezeichnet das Chloral, welches demnach ein Essigäther ist, worin drei Viertel des Wasserstoffs durch eine aequivalente Menge Chlor ersetzt worden sind. Man sollte daraus schliessen, daß der Chloral leichter aus Essigäther (oder Aldehyd) als aus Alkohol darzustellen wäre.

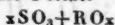
Die Zersetzung dieses Körpers durch Kalilauge ist eben so interessant. Es entstehen dabei Chloroform und ameisen-saures Kali. Die Möglichkeit dieser Zersetzung ersieht man daraus, daß Chloral + Wasser = Ameisen-säure + Chloroform ist:



Das Chloroform wird aber auch sehr bald von der Kalilauge zerlegt, und liefert neben Chlorkalium gleichfalls ameisen-saures Kali. (No. 108.)

Liebig, dem wir die Entdeckung des Chlorals verdanken, hat alle diese Reactionen gleichfalls beobachtet;

Ein wohl nicht zu verkennender Nutzen der Dumas'schen Theorie scheint der zu seyn, daß sie uns veranlaßt, allgemeine Typen für gewisse Klassen von Verbindungen zu bilden, ähnlich, wie wir die Zusammensetzung neutraler schwefelsaurer Salze im Allgemeinen durch die Formel



ausdrücken, worin x die Anzahl der Sauerstoffatome in der Basis und R das Radical derselben vorstellt.

So z. B. wäre nach dieser Theorie:

Aldehydenchlorid = Aetherin, worin $\frac{1}{4}$ des Wasserstoffs durch Chlor ersetzt ist (Seite 91.)

Chloroform = Grubengas } worin $\frac{3}{4}$ des Wasserstoffs durch
Chloral = Aldehyd } Chlor ersetzt sind

Fernere Beispiele sind:

Aether	$C_4H_{10}O$
Acetal	$C_4H_9O_2 = C_4H_{10}O - H + O_2$
Aldehyd	$C_4H_8O_2 = C_4H_{10}O - H_2 + O$
Essigsäure	$C_4H_6O_3 = C_4H_{10}O - H_4 + O_2$
Citronens.	$C_4H_4O_4 = C_4H_{10}O - H_6 + O_3$
?	$C_4H_2O_5 = C_4H_{10}O - H_8 + O_4$
Oxalsäure	$C_4H_0O_6 = C_4H_{10}O - H_{10} + O_5$

Das allgemeine Glied dieser Reihe wäre: $C_4H_{2x}O_{x+1}$.

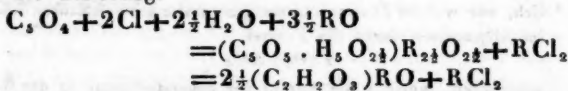
allein, da er für das Chloral und das Chloroform eine andere Zusammensetzung gefunden, auch anders erklärt (XXIV. 270). Obgleich man seine Erklärung, wie seine Analysen nicht für richtig halten kann, so ist es doch nicht unbelehrend beide hier kurz anzuführen. Er fand das

Chloral $= \text{C}_9 \text{O}_4 \text{Cl}_{12}$

Chlorkohlenstoff (Dumas's Chloroform) $= \text{C}_4 \text{Cl}_{10}$

Bei Behandlung des Chlorals mit einer Lösung von Alkali (z. B. Baryt) wird der Chlorkohlenstoff ausgeschieden; es bleiben also $5\text{C} + 4\text{O} + 2\text{Cl}$. Wirkt nun auf letztere Verbindung das Alkali weiter ein, so tritt 1 At. desselben 1 At. Sauerstoff an die $5\text{Cl} + 4\text{O}$ ab, sie dadurch in $\text{C}_5 \text{O}_5$, d. h. in Kohlenoxyd verwandelnd, welches nun durch Aufnahme von 2,5 At. Wasser in Ameisensäure übergeht, die sich mit andern 2,5 At. der Basis zu ameisen-saurem Salz verbindet; zugleich verbindet sich das Metall des zersetzten Atom Basis mit den 2Cl zu Chlormetall.

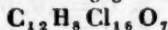
Alle diese Vorgänge übersieht man mit einem Blick in der Gleichung:



worin R, wie gewöhnlich, das allgemeine Zeichen für das Radical einer Basis ist.

113. *Unlösliches Chloral*, entsteht bei längerer Behandlung des Chlorals mit concentrirter Schwefelsäure in gewöhnlicher Temperatur. Er scheint ein vom Chloral verschiedener Körper zu seyn, ist aber noch nicht genau genug untersucht, um einen eignen Namen zu verdienen.

Nach der von Dumas angegebenen Zusammensetzung:



wäre er $= 3\text{At. Chloral} + \text{H}_2\text{O} - \text{Cl}_2$. Liebig giebt als annäherndes Resultat: $\text{C}_{12} \text{H}_8 \text{Cl}_{16} \text{O}_8$. Dürfte man annehmen, daß die Zusammensetzung dieses Körpers

$=C_{12}H_8Cl_{16}O_6$, so würde es Chloral seyn, in dem 2Cl durch 2H ersetzt wären.

114. *Chloroxalsäure*. Siehe den folgenden Artikel.

115. *Chloroxaläther* (*ether oxichloro-carbonique*).

Wenn Chlorkohlenoxydgas (Phosgengas), $C_2O_2Cl_4$, auf Alkohol wirkt, entstehen Chlorwasserstoffsäure und eine ätherische ölige Flüssigkeit, deren Analyse zum Resultat gegeben: $C_6H_{10}O_4Cl_2$. Diefs ist der Chloroxaläther, den Dumas als eine Verbindung ansieht von Aether ($C_4H_{10}O$) und einer neuen Säure $=C_2O_3Cl_2$, die bis jetzt aber noch nicht isolirt dargestellt worden ist. Nachstehende Gleichung wird diese Reaction verdeutlichen:



Dumas nennt das Phosgengas ($C_2O_2Cl_4$), wegen seines Säure-Charakters, *Chloroxycarbonsäure*, die neue Säure dagegen, weil sie gleiche Elemente ($C_2O_3Cl_2$) einschließt, *Oxychlorcarbonsäure*.

Beide sind, nach Dumas's Substitutionstheorie, als Kohlensäure zu betrachten, in der ein Theil des Sauerstoffs durch Chlor ersetzt ist, in der ersten zwei Atome, und in der zweiten eins. Bisher ist das Phosgengas als eine Verbindung von Chlor und Kohlenoxyd angesehen; mit demselben Recht kann man die neue Säure als eine Verbindung von Chlor und Oxalsäure betrachten, wenigstens um daraus einen Namen für sie herzuleiten, der nicht so leicht zu Verwechslungen Anlaß giebt als der Dumas'sche.

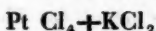
Diese Chloroxalsäure ist indeß nicht zu verwechseln mit einer andern Säure, welche Dumas vor einigen Jahren als entstehend bei Einwirkung des Chlors auf einen Ueberschuß von Essigsäure beschrieb (XX. 166) und mit demselben Namen belegte. Er gab damals für sie die Zusammensetzung $C_2H_2O_3Cl_2$ (was eine Verbindung von Oxalsäure und Chlorwasserstoff seyn könnte). Seitdem ist aber nicht weiter die Rede von ihr gewesen.

Weiteres über Chloräther beim Urethan (No. 325).

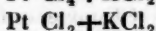
110. *Aetherchlorplatinsäure*. Das Hauptproduct der Einwirkung zwischen Platinchlorid und Alkohol, von Zeise, seinem Entdecker, *entzündliches Chlorplatin* genannt. Zeise hält es, nach der von ihm mit dem Chlorkalium-Salz angestellten Analyse für eine Verbindung von *Platinchlorür* und *Aetherin*. Allein Liebig hat späterhin (XXXI. 329) gezeigt, dafs dieses Salz noch Wasser oder dessen Elemente enthalte, und dafs selbst Zeise's Resultate die Annahme zulassen, die Säure sey eine Verbindung von *Platinchlorür* und *Aether*. Daher ist diese Zusammensetzung in der Tafel angenommen.

Das *Kalisalz*, abgesehen von seinem Aethergehalt, ist nicht analog dem

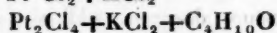
Kalium-Platinchlorid



oder Kalium-Platinchlorür



denn es ist

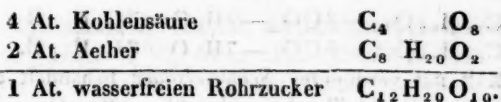


hält also doppelt so viel Platin gegen das Kalium als die beiden ersten.

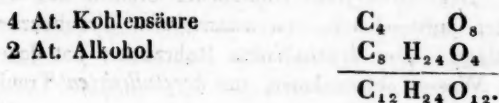
Das *Ammoniaksalz* ist ferner nicht dem Kalisalz analog, da es statt des Chlorkaliums nicht Salmiak, sondern Ammoniak einschließt.

Verbindungen von andern Metallchloriden und Aether oder Aetherin sind noch nicht bekannt. Das Product der Absorption von Aetheringas durch das Superchlorid von Antimon oder Chrom, scheint, nach Wöhler (XIII. 297), ein Gemeng vom Metallchlorid und Chloräther zu seyn.

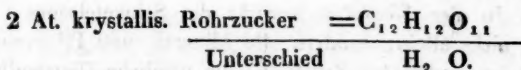
120. *Rohrzucker*. Die für den wasserfreien Zucker angegebene Zusammensetzung, die aus der des krystallisirten und dem Verlust, den dieser bei seiner Verbindung mit Bleioxyd erleidet, hergeleitet ist, wird gegenwärtig auch von Berzelius (Jahresbericht, No. 15, S. 291 d. Originals) für die richtige angesehen. Hienach hat man:



Ferner ist



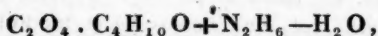
Allein:



Bei der Gährung, bei der bekanntlich Kohlensäure und Alkohol aus dem Rohrzucker entstehen, nimmt also dieser, selbst im krystallisirten Zustand, noch Wasser auf, und zwar 1 Atom.

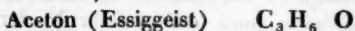
Der *wasserfreie* Rohrzucker hat eine der *Aetheroxalsäure* (No. 98) analoge Zusammensetzung. Wie diese nämlich aus 2 At. Oxalsäure und 1 At. Aether besteht, so enthält er 2 At. Kohlensäure und 1 At. Aether. Er kann daher als *Aetherkohlensäure* angesehen werden ¹⁾.

Das *Urethan* (No. 325) ist das *Amid* dieser Säure, nämlich:



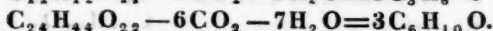
d. h. 1 At. Aetherkohlensäure (Rohrzucker) + 1 At. Ammoniak — 1 At. Wasser.

Mit *Aetzkalk* erhitzt, giebt der *krystallisirte Rohrzucker* ein Destillat, bestehend aus zwei Körpern:



worüber unter No. 185 ein Weiteres. Die Entstehung dieser Körper machen folgende Gleichungen deutlich:

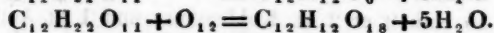
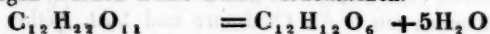
1) Nicht als Kohlensäureäther, wie wohl geschehen ist, denn dann müßte er nur 1 At. Kohlensäure enthalten.



Kalt mit verdünnter *Schwefelsäure* behandelt geht der *Rohrzucker* in *Traubenzucker* über (Boullay, XX. 65). Der *wasserfreie* Rohrzucker braucht nur 2 At. Wasser aufzunehmen, um *wasserfreien* Traubenzucker zu bilden. Der *krystallisirte* Rohrzucker hat dagegen 5 At. Wasser aufzunehmen, um *krystallisirten* Traubenzucker zu bilden ¹⁾.

In der *Siedhitze* bewirkt die *Schwefelsäure* (und sie nicht allein, sondern alle Mineral- und Pflanzensäuren im verdünnten Zustande) die nämliche Umwandlung, aber dieselbe geht dann noch weiter.

Bei Ausschluss der Luft zerfällt dann nämlich der Zucker in Ulmsäure ($\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_6$) und Wasser; bei Zutritt der Luft aber giebt er, unter Sauerstoffabsorption, Ameisensäure ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_3$) und Wasser. Folgende Gleichungen werden beide Fälle verdeutlichen.



Diese Thatsachen sind die Hauptresultate einer Untersuchung über die Einwirkung verdünnter Säuren auf Rohr- und Traubenzucker, welche neuerlich Hr. Malaguti in den *Ann. de chim. et de phys. T. LIX p. 407* bekannt gemacht hat, und von welcher das Folgende ein gedrängter Auszug ist

Veranlassung zu dieser Untersuchung gab die Beobachtung, dass bei längerem Kochen einer Lösung von Zucker und salpetersaurem Silberoxyd, nach der Abscheidung allen Silbers, noch ein anderer Niederschlag entstand, der natürlich nur durch die Salpetersäure bewirkt worden seyn konnte. Um dies ganz außer Zweifel zu setzen, wurde ein Quantum von 50 Grm. Zucker in 150 Grm. destillirtem Wasser gelöst und mit 4 Grm. concen-

1) Unter *krystallisirtem* Zucker ist immer der für sich *möglichst getrocknete* verstanden.

trirter Salpetersäure versetzt, die Lösung in einem Kolben gethan, dieser in ein Wasserbad gestellt und mit einer langen in Zickzack gebogenen Röhre versehen, damit aller Dampf sich wieder darin verdichte. Nach 15stündigem Sieden war die Lösung dunkelroth geworden, und es schwebte dann eine schwärzliche Masse, die theils aus glimmernden Flitterchen und theils aus einer glanzlosen Substanz bestand. Das Sieden wurde nun noch 80 Stunden fortgesetzt; jetzt war die Flüssigkeit noch dunkler roth, noch nach Ameisen und hatte einen noch reichlicheren Niederschlag abgesetzt. Ein von der Flüssigkeit abdestillirter Theil zeigte einen Gehalt von Aneisensäure. Der schwärzliche Niederschlag liefs sich durch Ammoniak in zwei Theile zerfallen, in einen löslichen und einen unlöslichen. Der lösliche besafs alle Kennzeichen der *Ulmsäure*; der unlösliche zeichnete sich durch nichts besonders aus; Malaguti nennt ihn *Ulm*.

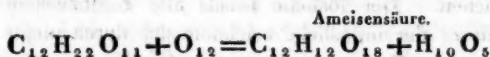
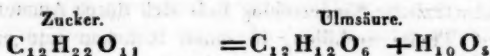
Ganz ähnlich wie die Salpetersäure verhielten sich erstlich Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure, zweitens Oxal-, Wein-, Trauben-, Citronen- und Zuckersäure, und drittens Phosphorsäure, Arseniksäure, phosphorige und arsenige Säure. Ihre Wirkung war nur dem Grade nach verschieden. Um in einer und derselben Zeit die Entstehung eines Niederschlags hervorzurufen, waren von den drei Klassen der genannten Säuren Mengen erforderlich, die im Verhältnifs 1 : 10 : 16 standen.

Auch bei einer und derselben Säure stand die Wirkung im Verhältnifs zur Menge. 0,372 Grm. reeller Schwefelsäure zu einer Lösung von 100 Grm. Zucker in 300 Grm. Wasser gesetzt, erzeugten erst nach 35stündigem Sieden einen Niederschlag. 2,399 Grm. solcher Säure bewirkten dasselbe schon nach $14\frac{1}{2}$ stündigem Sieden. 6,210 Grm. nach 9 Stunden; 14,746 Grm. nach 2 Stunden.

Dafs die Säuren hiebei keine Veränderung erlitten, wurde an der Schwefel- und Chlorwasserstoffsäure nach-

gewiesen. Eine Lösung von 50 Grm. Zucker in 150 Grm. Wasser mit 2,659 Grm. wirklicher Schwefelsäure versetzt, enthielt, nach 60stündigem Kochen, noch 2,587 Grm. Säure, wie sich durch Fällung mit Baryt zeigte. — Eine gleiche Zucker-Lösung, die mit 2,972 Grm. wirklicher Chlorwasserstoffsäure versetzt worden, zeigte, nach derselben Zeit, mit Silberlösung geprüft, einen Gehalt von 1,997 Grm. von dieser Säure.

Nachdem hiedurch erwiesen, daß die Säuren weder eine Zersetzung erleiden noch eine Verbindung mit dem Zucker eingehen, und andererseits eine Berechnung ergeben hatte, daß:



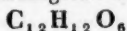
d. h. daß die Weinsäure schon ohne Weiteres, und die Ameisensäure unter Zutritt der Luft, aus dem Zucker gebildet werden könne, suchte Malaguti beide Resultate und die dabei vorausgesetzte Zusammensetzung der Ulmsäure durch die Erfahrung zu bewähren.

Zu dem Ende unterhielt er eine mit Säure versetzte Zuckerlösung 30 Stunden lang in einem mit Kohlensäure erfüllten Apparat im Sieden. Nach dieser Zeit hatte sich nur Ulmin und Ulmsäure gebildet.

Hierauf wurde eine andere Zuckerlösung eben so in einem Kolben gekocht, dessen Hals mittelst einer Röhre unter einer mit Luft gefüllten Glocke mündete. Das Sieden wurde mehre Tage, täglich sechs Stunden lang, fortgesetzt. Es bildete sich Ameisensäure, und zugleich verminderte sich die Luft in der Glocke, ohne daß, wie eine mehrmalige Prüfung zeigte, sich Wasserstoff entwickelte.

Mehrmalige Analysen des *Ulmins* und der *Ulmsäure*, von denen noch weiterhin die Rede, zeigten end-

lich, daß beide die vorausgesetzte Zusammensetzung



besitzen.

Hiedurch war also die Entstehung der Ulmsäure, des Ulmins und der Ameisensäure erklärt. Um indeß gewiß zu seyn, daß neben diesen Substanzen keine anderen aus dem Zucker gebildet würden, stellte Malaguti folgenden quantitativen Versuch an.

In einem Kolben, der im Wasserbade stand und mit einer Vorrichtung zur Verdichtung der gebildeten Dämpfe versehen war, liefs er eine Lösung von 40 Grm. Kandiszucker in 120 Grm. Wasser, mit 2 Grm. Schwefelsäure versetzt, 84 Stunden lang sieden. Hierauf filtrirte er die gebildeten Ulmsäure und Ulmin ab; sie wogen, bei 110° C. getrocknet, 13,011 Grm. = 7,499 Grm. Kohlenstoff.

Jetzt vermischte er die Flüssigkeit mit frisch gefälltem kohlensauren Baryt und filtrirte wieder. In der Lösung hatte er nun ameisensauren Baryt und Zucker, der entweder unverändert oder in Traubenzucker umgewandelt worden, aber jedenfalls noch gährungsfähig war. Durch Zusatz von so viel Schwefelsäure, als eben zur Zerlegung des Barytsalzes erforderlich war, und durch Destillation schied er die Ameisensäure ab, sättigte sie dann mit kohlensaurem Natron, und bestimmte ihre Menge durch Kochen mit Quecksilberchlorid, aus der Menge der hiebei entweichenden Kohlensäure, die er in einer ammoniakalischen Auflösung von Chlorbarium auffing. Es wurden 23,724 Grm. kohlensauren Baryts erhalten, entsprechend = 4,473 Grm. wasserfreier Ameisensäure = 1,470 Grm. Kohlenstoff.

Von dem Destillationsrückstand, der den nicht in Ulmin, in Ulm- und Ameisensäure verwandelten Zucker enthielt, wurde die Hälfte in Gährung versetzt. Aus der entwickelten Kohlensäure ergab sich die Menge des Zuckers = 9,362, also im Ganzen = 18,724. Es waren

mithin zersetzt worden: 21,276 Grm. Zucker. Nun enthalten:

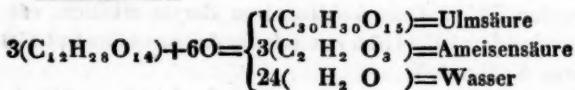
4,473 Grm. Ameisensäure	=1,470 Kohle
13,011 Grm. Ulmin- und Ulmsäure	=7,499
	<hr/>
	8,969
21,876 Grm. Rohrzucker	9,058.

Der Unterschied ist so gering, daß daraus mit Gewißheit zu folgern, es werde außer Ulmin, Ulmsäure und Ameisensäure kein anderes Product aus dem Zucker gebildet.

Hr. Malaguti beweist nun, daß es nicht eigentlich der Rohrzucker sey, der die eben genannten Producte geliefert habe, sondern der Traubenzucker, in welchem jener zuvor verwandelt worden. Er beweist dies durch folgende zwei, von ihm beobachtete Thatsachen: 1) die Bildung des Ulmins beginnt erst nach 15- bis 20stündigem Sieden, genau dann, wenn die Lösung ihre polarisirende Kraft verliert, und dadurch anzeigt, daß der Rohrzucker in Traubenzucker und in unkrystallisirbaren Zucker verwandelt worden ist ¹⁾. 2) Traubenzucker in Wasser gelöst und mit Zusatz von etwas Schwefelsäure gekocht, verwandelt sich, wie der Rohrzucker, und noch schneller wie er, in Ulmin- und Ulmsäure.

Zur ferneren Stütze dieser Behauptung führt er noch an, daß die oben gefundenen 13,011 Ulmin und Ulmsäure, und 4,473 Ameisensäure in dem Atomenverhältniß 1 : 3 stehen, und:

Traubenzucker



1) Hr. Malaguti erinnert hierbei an die von ihm und Hrn. Pelouze vor einigen Jahren beobachtete Thatsache, daß Rohrzucker durch langes Kochen mit reinem Wasser in krystallisirenden Traubenzucker und einen unkrystallisirbaren Zucker verwandelt wird. (S. Ann. XXXII. 211.)

Nach allem diesen sieht Hr. Malaguti es als That-
sache an, dafs verdünnte Mineral- und Pflanzensäuren
den in Wasser gelösten Rohrzucker durch langes Ko-
chen in Traubenzucker, und diesen dann in Ulmin und
Ulmsäure, oder, falls die Luft Zutritt hat, in Ameisen-
säure verwandeln.

Er bemerkt noch, dafs diese Umwandlung, wenn
sie erst durch ein zeitlanges Sieden eingeleitet worden,
hernach auch in der Kälte fortschreitet, indem eine Zuk-
kerlösung, die bereits mit Zusatz von etwas Säure ge-
kocht worden, noch lange Zeit nach dem Filtriren und
Erkalten zwar kein Ulmin, aber doch Ulmsäure in Flit-
terchen absetzt.

Auf diese Weise war die *Ulmsäure* bereitet, die
er nun näher untersuchte. Drei Analysen (deren Detail
aber nicht mitgetheilt ist) mit einer solchen, bei $+110^{\circ}$
C. getrockneten Ulmsäure angestellt, gaben im Mittel:

	Gefunden.	Berechnet.	Atome.
Kohlenstoff	57,48	57,64	2
Wasserstoff	4,76	4,70	2
Sauerstoff	37,76	37,66	1
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00.	

0,408 ulmsaures Silberoxyd gaben geglüht 0,100 me-
tallisches Silber; 0,671 gaben 0,162. — 0,538 ulmsaures
Kupferoxyd gaben 0,059 Kupferoxyd; 0,821 gaben 0,089.

Hienach ist das Sättigungsvermögen dieser Ulmsäure
 $\frac{1}{15}$, oder ihre Atome $C_{30}H_{30}O_{15}$, wie es bereits Boul-
lay (XX. 69) gefunden.

Das *Ulmin* gab bei drei Analysen (deren Detail
ebenfalls nicht mitgetheilt ist) im Durchschnitt:

	Gefunden.	Berechnet.	Atome.
Kohlenstoff	57,39	57,64	2
Wasserstoff	4,72	4,69	2
Sauerstoff	37,89	37,67	1

also die nämliche Zusammensetzung.

Die Ulmsäure unterscheidet sich, wie schon erwähnt, dadurch vom Ulmin, mit dem sie übrigens die braune Farbe theilt, dafs sie krystallinische Schüppchen darstellt, in Ammoniak und anderen Alkalien löslich ist und dieselben sättigt. Kocht man Ulmsäure, sie mag zuvor getrocknet seyn oder nicht, einige Stunden mit Wasser, so hat sie alle diese unterscheidenden Merkmale verloren und ist in pulverförmiges Ulmin verwandelt. Ulmsäure und Ulmin sind also isomere Körper.

Ulmsäure und Ameisensäure entstehen übrigens auch durch Einwirkung von Alkalien auf Zucker. Kocht man eine Zuckerlösung eine lange Zeit mit etwas Kali, so tritt ein Punkt ein, wo das Kali durch entstandene Ulmsäure neutralisirt ist, und wenn die Luft Zutritt hatte, findet sich auch Ameisensäure darin.

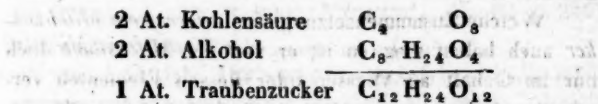
Die beste Bereitungsart der Ulmsäure besteht übrigens darin, dafs man 10 Zucker mit 30 Wasser und 1 concentrirter Schwefelsäure drei Viertelstunden kocht. Der Schaum, der dabei entsteht, und den man, unter Zusatz des verdunsteten Wassers, von Zeit zu Zeit mit einem Schaumlöffel abzunehmen hat, ist unreine Ulmsäure, die man durch Lösung in Ammoniak vom beigemengten Ulmin trennen mufs.

121. *Traubenzucker.* Dafs er im wasserfreien Zustande die Zusammensetzung $C_{12}H_{24}O_{12}$ besitze, ist seit längerer Zeit allgemein angenommen, aber dennoch lediglich eine Vermuthung. Den ersten Schritt, diese Zusammensetzung durch einen Versuch zu bestimmen, hat neuerlich *Brunner* gethan, indem er die Verbindung, die der Traubenzucker mit Kochsalz eingeht, analysirte.

Das

Das Resultat dieser Analyse stimmt zwar nur annähernd mit der Formel $C_{12}H_{24}O_{12}$, aber doch so weit, daß man sieht, der wasserfreie Traubenzucker, falls dieser in der Kochsalzverbindung enthalten ist, könne nicht füglich eine andere Zusammensetzung haben ¹⁾.

Der wasserfreie Traubenzucker ($C_{12}H_{24}O_{12}$) enthält also H_4O_2 mehr als der wasserfreie Rohrzucker ($C_{12}H_{20}O_{10}$). Er kann demnach betrachtet werden als:



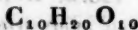
und braucht, um diese Körper bei der Gährung zu liefern, wie es wirklich geschieht, kein Wasser aufzunehmen.

Rohrzucker, Milchzucker und Stärkmehl gehen bei Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure in Traubenzucker über.

122. *Milchzucker.* Er hat im *krystallisirten* Zustande dieselbe Zusammensetzung wie der *Traubenzucker* im *wasserfreien*, nämlich $C_{12}H_{24}O_{12}$.

Wie viel Krystallwasser der Milchzucker enthält, und welche Zusammensetzung er also im wasserfreien Zustand besitzt, wissen wir noch nicht mit Gewißheit.

Vor vielen Jahren fand Berzelius für den:
krystallisirten



wasserfreien, an Bleioxyd gebund. $C_{10}H_{16}O_8$

Auf $C_{12}H_{24}O_{12}$ würde also hienach der Milchzucker 2,4 At. Krystallwasser enthalten. Berzelius ist indess der Meinung (Jahresbericht, No. 15 S. 296 des Originals), daß der Wassergehalt, so wie das Sättigungsvermögen des Milchzuckers einer neuen Untersuchung bedürfe. Möglich, daß Milchzucker und Rohrzucker, beide im wasserfreien Zustande, isomer wären.

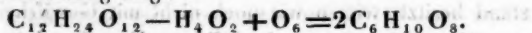
1) Nach Guérin's neueren Untersuchungen (No. 123. b.) läßt sich der Traubenzucker (im Widerspruch mit Saussure und Prout) durch Trocknen über Schwefelsäure oder bei 100° zersetzt auf $C_{12}H_{24}O_{12}$ zurückführen.

Milchzucker mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, geht in Traubenzucker über. Der *krystallisirte* Milchzucker ($C_{12}H_{22}O_{11}$) muß, um *krystallisirten* Traubenzucker ($C_{12}H_{22}O_{11}$) zu bilden, H_2O aufnehmen; 100 vom ersteren würden also 109,92 vom letzteren geben müssen. Nach älteren Angaben sollen aber von letzterem nicht ganz 100 entstehen. Dieses bedürfte wohl einer Revision.

Welche Zusammensetzung der *wasserfreie Milchzucker* auch haben mag, so ist er von der *Milchsäure* doch nur im Gehalt an Wasser oder dessen Elementen verschieden.

Die <i>sublimirte</i> Milchsäure ist isomer mit <i>Holzfaser</i>	
- <i>gebundene</i>	- <i>wasserfreiem</i>
- <i>flüssige</i>	- <i>Rohrzucker</i>
	- <i>krystallisirt.</i>
	<i>Milchzucker.</i>

Milchzucker, mit Salpetersäure behandelt, giebt *Schleimsäure* ($C_6H_{10}O_8$). Diese Reaction erklärt sich in der Annahme, daß der *krystallisirte* 2 Atome Wasser verliert und 6 Atome Sauerstoff aufnimmt, wie folgende Gleichung zeigt:



123. a. *Holzfaser*. Die von Prout unter diesem Namen analysirte Substanz war Weidenholz und Buchsbaumholz, das zuvor mit Wasser ausgekocht, darauf 22 Stunden bei $100^\circ C.$ und 6 Stunden lang bei 150° bis $165^\circ C.$ getrocknet worden. Mit der Formel $12C + 8H_2O$ stimmt auch nahe die ältere Analyse von Gay-Lussac und Thénard, Bloß an der Luft getrocknet, fand Prout die *Holzfaser* nahe gleich $12C + 11H_2O$.

123. b. *Stärkmehl*. Keine Substanz ist mehr untersucht, und dennoch weniger gekannt als das Stärkmehl. Sie giebt einen augenscheinlichen Beweis, wie weitläufig ein Gegenstand werden kann, wenn er in unrechte Hände geräth. Nach zehnjährigen Untersuchungen, in welchen

die verschiedenartigsten Ansichten über die Natur des Stärkmehls aufgestellt und ihm alle Eigenthümlichkeit als näherer Pflanzenstoff abgesprochen wurden, sind wir so gut wie ganz auf den alten Standpunkt zurückgeführt, freilich in Nebendingen nicht ohne Erweiterung unserer Kenntnisse, aber in der Hauptsache ohne Bürgschaft, daß jetzt die Wahrheit ergründet sey.

Als Beleg hiezu folgende historische Skizze, entlehnt aus Cheuvreul's Bericht (*L'Institut*, No. 62 p. 256) und anderen Quellen.

Bis zum Jahr 1825 wurde das Stärkmehl allgemein als ein näherer Pflanzenbestandtheil angesehen. Indefs wußte man in anatomischer Hinsicht, daß es Leeuwenhoek im Jahr 1716 aus einer Hülle und einer inneren, allein nährenden Substanz zusammengesetzt gefunden, so wie das Howard (1795) und Villars (1812, *Annal. de chim. et de phys.* XXXI. 368) einige analoge mikroskopische Beobachtungen gemacht. Und in chemischer Hinsicht war bekannt: 1) daß das Stärkmehl durch zweckmäßige Erhitzung für sich in eine in Wasser lösliche Substanz (sogenanntes Stärkmehlgummi) übergehe (Vauquelin, Bouillon-La-Grange, 1811, Lassaigue 1819, Couverchel 1821, Robiquet 1822); 2) daß es durch Behandlung mit verdünnten Säuren in Traubenzucker und sogenanntes Gummi verwandelt werde (Kirchhoff 1811, Vogel 1812, 1815, Th. de Saussure 1814, Couverchel 1819); 3) daß der Gluten dieselbe Umwandlung bewirke (Kirchhoff 1814, Mathieu de Dombasle); 4) daß Stärkmehلكleister, lange Zeit in gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, folgende Substanzen liefere, Traubenzucker und sogenanntes Gummi, beide mit kaltem Wasser ausziehbar, *Amidine*, einen neuen Stoff, durch siedendes Wasser aus dem Rückstand zu gewinnen, aber auch in kaltem Wasser nicht unlöslich, vielmehr in Wasser von 60° ganz löslich, zwar keinen Kleister bildend, aber doch durch

Jod blau werdend, und endlich eine, selbst im siedenden Wasser unlösliche Substanz, *ligneux amilacé* (Th. de Saussure 1814, *Ann. de chim.* XI. 379); 5) dafs gekeimte Gerste ebenfalls Traubenzucker aus Stärkmehl bilde (Kirchhoff 1814, nicht Dubrunfaut 1823).

Im Jahre 1825 (*Annales des Sciences naturelles*, October, November 1825, März 1826) unternahm nun Raspail eine Reihe von Versuchen, die ihm zu dem Hauptresultat führten, dafs die Stärkmehlkörner (wie es Leeuwenhoek angegeben) aus einer Hülle (*Tegument*) und einer inneren Substanz bestehen. Von dieser letzteren behauptete er, sie werde nicht durch Jod gebläut, und sey identisch mit dem *arabischen Gummi*. Die Bläuung der Stärkmehlkörner leitete er von einer *flüchtigen* Substanz ab, die durch Wärme verjagt werde, die er aber nicht darstellen konnte.

Zu diesem sonderbaren Resultat war er gelangt, indem er die Stärkmehlkörner *zweckmäfsig* (wie er sagt, eigentlich aber höchst unzweckmäfsig) *auf einer Eisenplatte erhitzte*, und sie dann mit etwas Wasser und etwas Weingeist angerührt, unter einem Mikroskop betrachtete. Er sah dabei die Stärkmehlkörner in rascher Bewegung begriffen, und jedes Korn einen aus ihm hervortretenden Streif einer in Wasser löslichen Substanz nach sich ziehen. Offenbar war aber diese Substanz nicht mehr der unveränderte Inhalt der Stärkmehlkörner, so wenig wie bei einem andern Versuch, wo er das angebliche Gummi durch Kochen mit Wasser (und dadurch bewirkte Zerreißen der Tegumente) aus den Körnern abgeschieden zu haben vermeinte.

Im J. 1826 bestritt Caventou (*Annal. de chim.* XXXI. 358) alle diese Angaben, indem er behauptete, das Stärkmehl werde als Ganzes vom Jod gebläut und enthalte keinen in kaltem Wasser löslichen Theil. Zugleich zeigte er das Saussure's *Amidine* aus frischem

Kleister durch kaltes Wasser ausgezogen werde, und dafs dies ein verändertes Stärkmehl (*amidon modifié*) sey.

Drei Jahre darauf (1829, *Ann. de chim.* XL. 183) glaubte Guibourt durch mikroskopische Beobachtungen sich überzeugt zu haben, dafs Raspail in Betreff der Structur der Amylunkörner Recht habe, dafs aber die Tegumente und die innere Substanz nicht in chemischer Zusammensetzung, sondern blofs in der Aggregation verschieden seyen. Zugleich machte er die merkwürdige Beobachtung, dafs fein geriebene Stärkmehlkörner bis auf einen geringen Antheil (die sogenannten Tegumente) in kaltem Wasser löslich seyen.

Diese Angabe wurde 1830 von Berzelius (Jahresbericht, No. 10 S. 201) bestätigt, so wie auch, dafs die einmal in Wasser gelöste Substanz, zur Trockne abgedampft, nicht wieder ganz in kaltem Wasser löslich sey.

Im Jahre 1833 lehrten Biot und Persoz (diese *Ann.* XXXII. 160) das *Dextrin* kennen, welches zwar anfangs von diesen Herren, von Dumas, Payen und mehren Andern (a. a. O. S. 174. 193) für den unveränderten Inhalt der Stärkmehlkörner ausgegeben wurde, doch aber schon damals nur als ein durch Schwefelsäure oder heifses Wasser verändertes Stärkmehl zu betrachten war; auch hielt es Chevreul bereits 1834 für identisch mit Couverchel's *gomme normale* (XXII. 398), Caventou's *amidon modifié*, Guibourt's *amidon soluble*, seinem eigenen *amidine*, nicht aber mit seinem *amidin* (da hierunter die Tegumente verstanden sind), Zugleich suchten Biot und Persoz zu beweisen, dafs es zwei in ihrer Wirkung auf das polarisirte Licht verschiedene Arten von Traubenzucker gebe (a. a. O. 169) und dafs das Dextrin durch Wirkung des Wassers in Saussure's Amidine übergehe. — Auffallend ist es, dafs diese Herrn von Guibourt's Erfahrung keinen Gebrauch machten, nämlich unterliessen, die blofse Lösung des

Stärkmehls in kaltem Wasser, hinsichtlich ihres Verhaltens zum polarisirten Licht zu prüfen.

In demselben Jahre machten Payen und Persoz ihre Versuche über die Wirkung der Diastase auf Stärkmehl bekannt (XXXII. 182), wobei sie ganz zuletzt das Dextrin für ein Product aus dem Stärkmehl erklärten.

In dem nämlichen Jahre erschien auch Raspail's *Nouveau système de chimie organique*, worin der Verfasser seine früheren Lehren ausführlicher entwickelt. Er wiederholt darin, daß die Stärkmehlkörner aus Tegumenten und einer in siedendem Wasser löslichen Substanz (Dextrin) bestehen, und daß die Bläuung durch Jod nicht dem Stärkmehl angehöre, sondern einer unbekannten flüchtigen Substanz. Seine Beweise sind: der in siedendem Wasser gelöste Theil, zur Trockne eingedampft, wird nicht mehr gebläut, die Tegumente werden es ebenfalls nicht, sobald sie bis zum Rösten erhitzt werden ¹⁾. Die Unrichtigkeit dieser und anderer Behauptungen ist bald darauf von Fritzsche gründlich nachgewiesen worden (XXXII. 129).

Im Jahre 1834 machte Guérin-Varry in den *Ann. de chim. et de phys.* (T. LVI p. 225) eine Arbeit über das Stärkmehl bekannt, deren Hauptresultate folgende sind:

Die Stärkmehlkörner bestehen: 1) aus einer in kaltem Wasser löslichen Substanz, *Amidine*, 2) aus der in kaltem und siedendem Wasser unlöslichen Hülle (*Amidin tegumentaire*), und 3) aus einer für sich in kaltem Wasser unlöslichen, aber durch das Amidine darin löslich gemachten Substanz (*Amidin soluble*). — Das *Amidin tegumentaire* beträgt 2,96 Procent vom Stärkmehl

- 1) Bei Gelegenheit eines früheren Auszugs aus Raspail's Arbeiten (in Férussac's *Bulletin des scienc. math.* T. VI p. 229, 293, 335) wird, in Erwiderung auf Caventou's Einwürfe, unter andern die Bemerkung gemacht: es gebe auch außer dem Stärkmehl noch durch Jod gebläut werdende Substanzen, z. B. nach Lebreton das Guajakharz.

und die übrigen 97,04 Proc. bestehen in 100 aus 60,45 *Amidine* und aus 39,55 *Amidin soluble*.

Diese Resultate stützen sich auf folgende Erfahrungen. Ganze Stärkemehlkörner sind in kaltem Wasser vollkommen unlöslich. Selbst bei Jahre langem Aufenthalt darin bleiben sie unverändert, wenn die Luft abgehalten wird; hat diese aber Zutritt, schwellen sie auf, und das darüberstehende Wasser wird sauer.

Zerriebene Stärkemehlkörner mit Wasser *kalt* ausgewaschen, oder *ganze* Körner mit Wasser *gekocht*, lösen sich bis auf die Hüllen (*Amidin tégumentaire*), und wenn man die Lösung eintrocknet, sey es bei Zutritt der Luft durch Einkochen oder durch Abdampfen bei 50° C., sey es bei Ausschluss der Luft im Vacuo der Luftpumpe, bekommt man einen Rückstand, der sich nicht mehr ganz in kaltem Wasser löst. Was sich nicht darin löst, ist *Amidin soluble*, was sich löst dagegen *Amidine*, welches aber noch *Amidin soluble* enthält, und solches bei abermaliger Eintrocknung und Behandlung des Rückstands mit kaltem Wasser zurückläßt.

Hierauf gründen sich nun folgende Darstellungsmethoden.

Darstellung des Amidine's. Man koche 1 Th. Kartoffelstärke eine Viertelstunde mit 100 Th. Wasser, schütte die Flüssigkeit in ein hohes Glas, lasse die Tegumente sich absetzen, giefse das Darüberstehende ab und filtrire es. Hierauf dampfe man die Flüssigkeit unter gelindem Sieden fast bis zur Syrupsdicke ein, bringe den Syrup auf Leinwand und drücke ihn durch. Dabei bleibt *Amidin* zurück, und eine Lösung von *Amidine* geht durch. Diese dampfe man bei einer Temperatur unter 100° C. ein, filtrire abermals und dampfe weiter ein. Nach viermaliger Wiederholung dieses Verfahrens bekommt man eine Flüssigkeit, welche einen ganz in kaltem Wasser löslichen Rückstand zurückläßt). Diesen löse man nun wiederum in Wasser, reinige ihn durch Kochen mit Thier-

kohle, fälle ihn mit Alkohol von 86 Proc., wasche ihn damit, löse ihn darauf in möglichst kleiner Menge warmen Wassers und dampfe die Lösung im Wasserbade zur Trockne. Das so bereitete Amidine ist, nach G. V., identisch mit dem, welches man erhält, wenn man den in Wasser löslichen Theil des Amylums im Vacuo eintrocknet.

Darstellung des Amidin tégmentaire. Die bei eben gegebenem Verfahren ausgeschiedenen Tegumente koche man so oft mit Wasser aus, bis eine davon abfiltrirte Portion nicht mehr durch Jod gebläut wird.

Darstellung des Amidin soluble ergibt sich auch aus dem obigen Proceß.

Die Eigenschaften dieser Stoffe giebt Guérin-Varry folgendermaßen an.

Eigenschaften des Amidine. Vollkommen getrocknet, ein wenig gelblich, im Hydratzustande weiß, in dünnen Blättchen durchsichtig, leicht zu pülvern, geruch- und geschmacklos, stark anhaftend, so daß es, in Porcellan-gefäßen eingetrocknet, eher die Glasur abreißt, als von dieser losläßt, in höherer Temperatur schmelzend und sich aufblähend, ohne sich zu verflüchtigen.

Es löst sich nicht in Alkohol und Aether, wohl aber in Wasser, und zwar schon in kaltem, vollständig. Diese Lösung ist sehr schleimig, wird durch Jod gebläut und dreht (nach einer Beobachtung von Biot) die Polarisationsebene des polarisirten Lichts nach der Rechten, eben so stark als das Dextrin und dreimal stärker als der Rohrzucker ¹⁾).

1) Siehe über diese Eigenschaften Annal. XXVIII. 165.

2) Zuvor wurde bereits bemerkt, daß das Dextrin kein Educt, sondern ein Product aus dem Stärkmehl sey. Aus folgender glaubwürdig scheinender Angabe von Hrn. Guérin geht hervor, daß es sogar ein zusammengesetztes Product ist, folglich ganz aus der Liste der einfachen Verbindungen auszustreichen sey. Biot und Persoz geben an, das Dextrin gähre mit Bierhefen. Als G. indess ein nach deren Vorschrift bereitetes Dextrin mit Al-

Mit Bierhefen versetzt geht das Amidine *nicht* in Gährung über, was doch das Dextrin thut, so wie es von Biot und Persoz dargestellt worden ²).

In Kalilauge ist das Amidine löslich, und die neutralisirte Lösung wird durch Jod gebläut.

Salpetersäure, Chlorwasserstoffsäure, Schwefelsäure (letztere weniger gut) lösen das Amidine in der Kälte ebenfalls, und die Lösungen werden auch durch Jod gebläut.

Ein Theil Amidine 12 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur mit concentrirter Schwefelsäure (von 66 Procent) digerirt, und dann der entstandene Syrup mit 200 Th. Wasser 2 Stunden lang gekocht, giebt Traubenzucker.

Eigenschaften des Amidin tégmentaire. Bei 100° getrocknet, schwach gelb, Blättchen, gemengt mit Krümchen, darstellend, die leicht zu pülvern sind; geruch- und geschmacklos, ohne Wirkung auf Reagenzpapiere, mit Jodlösung benetzt, blau werdend, diese Farbe bei 90° C. verlierend, und in der Kälte wieder erlangend, ganz wie es Lassaigue bei der Stärkmehllösung beobachtet (XXXI. 624). Durch 100stündiges Kochen mit 10000 Th. Wasser nicht in Kügelchen übergehend, wie eine mikroskopische Beobachtung im Gegensatz zur Angabe von Raspail, Biot und Persoz lehrte. Unlöslich in

kohol erschöpfte, konnte er daraus eine zuckrige Substanz ausziehen, und der Rückstand, in Wasser gelöst und mit Bierhefe versetzt, gerieth nicht in Gährung, wurde dagegen von Jod gebläut, während das Dextrin, nach B. und P., nur weinroth davon werden soll. Er behauptet auch, daß das mit Säuren oder Kali aus dem Stärkmehl dargestellte Dextrin verschieden sey von dem bloß mit heißem Wasser bereiteten, indem die Lösung dieses letzteren, zur Trockne verdampft, einen nicht mehr ganz in siedendem, geschweige denn ganz in kaltem Wasser löslichen Rückstand hinterlasse. — Biot's Dextrin wäre hienach ein Gemeng von Traubenzucker und Guérin's Amidine.

kaltem und siedendem Wasser, in Alkohol und Schwefeläther; im Wasser nur aufschwellend.

100 dieses Stoffs mit 800 Salpetersäure behandelt, gaben 25,46 wasserfreie Oxalsäure.

100 desselben auf die beim Amidine angegebene Art mit 250 Schwefelsäure von 66 Beaum. behandelt, gaben 88,92 wasserfreien oder 110,57 krystallisirten Zucker. — Außerdem entstand hiebei eine geringe Menge von Bracconot's *Acide vegeto-sulfurique*, die beim Sättigen der Flüssigkeit mit kohlensaurem Kalk ein Kalksalz gab, das durch absoluten Alkohol vom Zucker getrennt wurde.

Des Vergleiches halber wurden die beiden letzten Versuche mit *Holzfaser* wiederholt. 100 derselben lieferten 24,78 Oxalsäure und 87,54 wasserfreien oder 111,29 krystallisirten Zucker.

Hieraus und aus der gleichen Zusammensetzung (von welcher S. 124 mehr) schließt G. daß *Holzfaser* und die *Hüllensubstanz* (*Amidin tégumentaire*) isomer seyen, nur das letztere etwas Amidine auf die Art gebunden enthalte, wie etwa *Holzfaser* die Farbstoffe ¹⁾.

Das Letztere folgert er aus einer schon von Payen und Persoz, indess ohne das Beobachtungsverfahren angegebenen Erfahrung, daß die Diastase der Hüllensubstanz die Eigenschaft des Blauwerdens durch Jod ganz raube. G. digerirte einmal ganze Stärkmehlkörner, und das andere Mal die Hüllensubstanz sieben Stunden lang bei 75° C. mit einem Infusum, bereitet durch viertelstündiges Erwärmen von 35 Grm. gekeimter Gerste mit 0,5 Liter Wasser bis 65° C., und sonderte dann die Flüssigkeit ab. Das Ungelöste, wohl gewaschen, ward nicht mehr vom Jod gebläut.

Als aber Hüllensubstanz mit 16 Aetzkali und 50 Was-

- 1) Ein Versuch, die *Holzfaser* mit Amidine zu verbinden, mißlang. Dieselbe in eine mit Alaun versetzte kalte Lösung von Amidine getaucht und darauf mit heißem Wasser gewaschen, gab keine Bläuung mit Jod.

ser eine Stunde lang gekocht, und die abfiltrirte Flüssigkeit mit Essigsäure gesättigt wurde, gab sie mit Jod einen blauen flockigen Niederschlag, der in einem Ueberschuß von kaltem Wasser löslich war, und darin oder für sich bis 100° erhitzt, alle Kennzeichen der Hüllensubstanz annahm.

Holzfasern, eben so behandelt, gab bei Sättigung mit Schwefelsäure nur eine flockige Substanz vom Ansehen der Holzfasern (die also wohl Jod nicht bläute).

Eigenschaften des löslichen Amidins sind, nachdem dieser Stoff erst unlöslich geworden, völlig denen der Hüllensubstanz (*Amidin tégumentaire*) gleich; es giebt, mit Salpetersäure behandelt, Oxalsäure, und bei Behandlung mit Schwefelsäure genau eben so viel Traubenzucker als die Hüllensubstanz.

Zusammensetzung der genannten Stoffe. Dieser Theil der Arbeit des Hrn. Guérin-Varry zeigt, schon ohne experimentelle Prüfung, so viele Mängel, daß er nicht das geringste Zutrauen einflößen kann. Wir wollen dieß Urtheil sogleich näher begründen, hier nur bemerken, daß über die Analysen nicht das mindeste Detail mitgetheilt ist, nicht einmal die Angabe, wie und bei welcher Temperatur die Substanzen zuvor getrocknet worden. Alles, was angegeben wird, besteht in Folgendem:

Nähere Bestandtheile.		Entfernte Bestandtheile.			
		Gefunden. Atome. Berechn.			
Ganzes Stärkmehl.					
Hüllensubstanz	2,96	C	43,64	6	43,91
In Wasser Lösliches	97,04	O	50,10	5	49,97
	<u>100,00</u>	H	<u>6,26</u>	10	<u>6,12</u>
			100,00		100,00
Amidine.					
Wasser	3,00	C	39,72	5	40,19
Asche	0,20	O	53,15	5	52,59
Amidine	96,80	H	<u>7,13</u>	11	<u>7,22</u>
	<u>100,00</u>		100,00		100,00

Nähere Bestandtheile.

Entfernte Bestandtheile.
Gefunden. Atome. Berechn.

Hüllensubstanz.					
Wasser	10,99	C	52,74	7	53,64
Asche	1,00	O	40,67	4	40,10
Hüllensubstanz	88,01	H	6,59	10	6,26
	100,00		100,00		100,00

Amidine und lösliches Amidin.

Amidin	60,45	C	44,19
Lösliches Amidin	39,55	O	48,53
	100,00	H	7,28
			100,00.

Das Resultat in Betreff des *ganzen Stärkmehls* stimmt mit den Angaben von Berzelius und von Prout, die in der Tafel angeführt sind.

Beim *Amidine* und bei der *Hüllensubstanz* (*Amidin tégumentaire*) hat Hr. G. mehr Wasserstoff gefunden als zur Wasserbildung mit dem vorhandenen Sauerstoff nöthig ist. Es müßte also, bei Umwandlung dieser beiden Stoffe in Traubenzucker, Wasserstoffgas entwickelt werden. Allein das hat weder Hr. G. angegeben, noch sonst ein Chemiker vor ihm beobachtet. Enthielten diese Substanzen wirklich überschüssigen Wasserstoff, so müßte ferner, da das ganze Stärkmehl, selbst nach Hrn. G., Wasserstoff und Sauerstoff genau in dem Verhältniß der Wasserbildung einschließen, das Amidin soluble überschüssigen Sauerstoff enthalten. Allein Hr. G. sagt (freilich ohne eine Zahlenangabe darüber mitzutheilen), dieser Bestandtheil des Stärkmehls habe gleiche Zusammensetzung wie die Hüllensubstanz (*Amidin tégumentaire*) ¹⁾.

- 1) Dieß geht übrigens aus den obigen Resultaten nicht hervor. Das *Amidine* gab 7,13 Procent Wasserstoff und die *Hüllensubstanz* 6,59. Darnach hätte das Gemeng von *Amidine* und löslichem *Amidin*, falls letzteres von gleicher Zusammensetzung mit der *Hüllensubstanz* wäre, einen intermediären Wasserstoffgehalt geben müssen. Dagegen wurden 7,28 Proc. Wasserstoff gefun-

Wie das möglich sey, darüber hat Hr. G. selbst wohl nicht nachgedacht! — Endlich sagt Hr. G., die *Hüllensubstanz* habe gleiche Zusammensetzung mit der *Holzfasers*, und er beruft sich zu dem Ende auf Gay-Lussac's Analyse. Allein die neuere Analyse von Prout (Siehe die Tafel), mit der auch die Gay-Lussac'sche nahe übereinstimmt, hat als Resultat ergeben:



d. h. auch bei der Holzfaser Wasserstoff und Sauerstoff im Verhältniß der Wasserbildung.

Aus der angegebenen Zerlegung dessen, was kaltes Wasser aus zerriebenem Stärkmehl zieht (nach Hrn. G. Gemeng von Amidine und löslichem Amidin), in seine nähern und entfernten Bestandtheile und aus der Menge des Zuckers, den diese Stoffe einzeln und zusammen liefern ¹⁾, sucht Hr. G. die Frage zu beantworten, ob das Amidin mittelst des Amidine in Lösung erhalten werde, oder ob ersteres während des Abdampfens und Eintrocknens aus letzterem entstehe. Er glaubt, es sey durch obiges Resultat der erste Fall bewiesen. Wie aber, ist wiederum ganz unerklärlich, zumal der zweite Fall unendlich mehr Wahrscheinlichkeit hat als der erste.

Die Menge des Traubenzuckers, die sich aus einer gegebenen Menge von Stärkmehl oder seinen Bestandtheilen bildet, ist gewiß eine interessante Aufgabe. Aber so, wie sie von Hrn. G. versucht, ist sie noch unaufgelöst. Er hat Folgendes gefunden:

	Traubenzucker	
	wasserfreien	krystallis. (hydraté)
100 ganzes Stärkmehl geben	91,52	115,70
100 Amidine	95,80	
100 Amidin téguementaire	} 86,92	110,57.
100 Amidin soluble		

den, also mehr als im Amidine. Es ist unbegreiflich, wie Hr. G. nicht selbst durch so nahe liegende Betrachtungen die Unrichtigkeit seiner Analysen und Schlüsse eingesehen hat.

1) Das Gemeng gab 91,59 Proc. wasserfreien Zucker.

Das erste Verhältniß $91,52 : 115,70$ ist $= 100 : 126,42$, das letzte $88,92 : 110,57 = 100 : 124,35$, nach diesem würden beim Amidine die 95,80 wasserfreien Zucker entsprechen 119,13 krystallisirtem Zucker.

Ob Hr. G. beides, die Menge des krystallisirten und die des wasserfreien Zuckers experimentell bestimmt, oder die letztere aus ersterer berechnet habe, ist nicht gesagt. Vermuthlich wurde sie berechnet. Nach welchen Grundsätzen ist aber diese Rechnung gemacht? —

Allgemein wird angenommen, der wasserfreie Traubenzucker sey $C_{12}H_{24}O_{12}$ und der krystallisirte $C_{12}H_{28}O_{14}$. Darnach gäben 100 vom ersteren 109,92 vom letzteren; Herr Guérin giebt aber für diese Zahl einmal 126,42 und das andere Mal 124,35. Es scheint fast als habe Hr. G. den wasserfreien Traubenzucker für identisch mit dem wasserfreien Rohrzucker $C_{12}H_{20}O_{10}$ genommen. 100 von diesen entsprächen 122,03 von $C_{12}H_{28}O_{14}$.

Der Rechnung nach würden ferner:

100 Stärkmehl ($C_{12}H_{20}O_{10}$)	geben:	111,01 wasserfreien
		Traubenzucker ($C_{12}H_{24}O_{12}$)
dito	dito	geben: 122,03 krystallisirten
		Traubenzucker ($C_{12}H_{28}O_{14}$) (1)

Beide Resultate stimmen auch nicht mit Hrn. G., und möchten wohl darauf hindeuten, entweder daß derselbe das Stärkmehl u. s. w. nicht vollständig austrocknete, oder daß neben dem Traubenzucker noch von Braconnot's Acide vegeto-sulfurique gebildet wurde (wiewohl Fritzsche dieselbe nicht darstellen konnte, siehe Annal. XXXII. 157).

Was übrigens der unter den näheren Bestandtheilen

- 1) Bemerkenswerth ist, daß auch Brunner (XXXIV. 328) von 100 Th. unter der Luftpumpe getrockneten Stärkmehls nur 107 Th. getrockneten Traubenzucker erhalten konnte. Ist der wohlgetrocknete Traubenzucker $C_{12}H_{24}O_{12}$ (wie Guérin später gefunden), so würde dies einigermassen mit der Theorie stimmen.

der untersuchten Substanzen angegebene Wassergehalt eigentlich bedeute, ist nicht von Hrn. G. gesagt. Vermuthlich ist es der Gehalt an hygroskopischem oder Krystallisationswasser, den sie bei gewöhnlicher Temperatur einschliessen. Aber ein solcher Wassergehalt findet sich auch beim ganzen Stärkmehl, wo er doch nicht aufgeführt wird ¹⁾.

1) In einem Zusatz zu seiner Abhandlung handelt Hr. Guérin noch vom *Lichenin* oder dem in Wasser löslichen Theil des isländischen Mooses. Die Darstellung dieses Stoffs geschah nach dem von Berzelius in seinem Lehrbuch angegebenen Verfahren zur Bereitung der Moosgallerte, nur wurde der in einem Tuche ausgedrückte Rückstand zweimal mit dem 3fachen des angewandten Lichen an Wasser behandelt, um ihm möglichst alle Gallerte zu entziehen. Die so bereitete Gallerte wurde in siedendem Wasser gelöst, filtrirt, mit Alkohol gefällt, der Niederschlag wiederum in siedendem Wasser gelöst und die Flüssigkeit zur Trockne eingedunstet. Der trockne und zerriebene Rückstand wurde so oft mit Wasser ausgekocht als die Flüssigkeit noch von Jod gebläut wurde. Diese enthält dann das *Lichenin*. Der zurückbleibende Stoff, der nicht vom Jod gebläut wird, wurde nicht weiter untersucht.

Die Eigenschaften des *Lichenins* sind folgende: Getrocknet, gelb, im Hydratzustande farblos, in dünnen Schichten durchscheinend, geruch- und geschmacklos, schwer zu pülvern; in kaltem Wasser beträchtlich aufschwellend, sich kaum lösend, in siedendem Wasser dagegen vollständig löslich, einen dicken Schleim bildend, selbst eine Gallerte, wenn die Flüssigkeit concentrirt und erkaltet ist. Die wässrige Lösung wird, jedoch unverhältnissmässig schwächer als die des Amidins, vom Jod gebläut, ferner von Alkohol und Aether gefällt, giebt auch mit Bleiessig einen in kaltem Wasser unlöslichen, in ein Paar Tropfen Essigsäure aber löslichen Niederschlag. Die Lösung bei einer Temperatur unter 100° C. eingedampft, setzt auf der Oberfläche Häutchen ab, die sich aber vollständig wieder in siedendem Wasser lösen, zum Beweise, dass sich hier kein Amidin absetzt.

100 *Lichenin* mit 250 Schwefelsäure von 66 Baum. behandelt, gaben 93,91 wasserfreien Zucker (Siehe die Bemerkung auf Seite 126).

100 *Lichenin* 28 Tage lang bei Temperaturen zwischen 20°

Mit der eben mitgetheilten Arbeit des Hrn. Guérin steht eine kurz darauf im J. 1834 in den *Ann. de de chim. et de phys. T. LVI p. 337* bekannt gemachte Abhandlung der HH. Payen und Persoz in so mancherlei Widerspruch, daß man fast glauben könnte, es wäre gar nicht einerlei Substanz untersucht, stritte diese Annahme nicht sonst gegen alle Wahrscheinlichkeit und dürfte man anders auf die Genauigkeit dieser Herren bauen. Allein letzteres ist leider nicht der Fall, im Gegentheil geht schon aus ihren eigenen Angaben hervor, daß dieselben ein Gemisch von Irrthum und Wahrheit einschließen, welches freilich ohne experimentelle Prüfung nicht leicht in diese seine Bestandtheile zu zerlegen ist.

Die Hauptresultate in der verworren abgefaßten Abhandlung der HH. Payen und Persoz sind folgende:

Das Stärkmehl der Cerealien, der Kartoffeln, Erdäpfel u. s. w. besteht im Wesentlichen aus nur zwei Theilen, aus innerer Substanz (*Amidone*) und aus Hüllen (*Tégumens*).

Und

und 25° C. mit 600 Salpetersäure von 1,34 Dichte digerirt, gaben *Zuckersäure*, deren Menge durch Erwärmung der Flüssigkeit bis 40° noch zunahm. Wurde aber die Flüssigkeit bis 60° C. erhitzt, entstand *Oxalsäure*, und zwar 48,17 von 100 Lichenin. Schleimsäure wurde nicht gebildet, nach G. ein Beweis, daß das Lichenin kein Gummi sey.

Ueber die Zusammensetzung giebt Hr. G. Folgendes:

Nähere Bestandtheile.

Wasser	7,00
Asche	0,80
Lichenin	92,20
	<hr/> 100,00

Entfernte Bestandtheile.
Gefunden. Atome. Berechnet.

C	39,33	5	40,19
H	7,24	11	7,22
O	53,43	5	52,59
	<hr/> 100,00		<hr/> 100,00.

Die gefundene Zusammensetzung des Lichenins ist also der des Amidine gleich, aber auch demselben Tadel wie jene unterworfen. Uebrigens schließt Hr. G., das Lichenin sey kein Stärkmehl, weil es kein Amidin enthalte.

Und in Betreff der von Hrn. Guérin unterschiedenen Stoffe:

1) Das *Amidin soluble*, vor der Eintrocknung seiner Lösung, ist aufgequollenes Amidone zertheilt im Wasser, nach der Eintrocknung aber Amidone mit mehr Cohäsion als im Stärkmehl.

2) Das *Amidin tégmentaire* ist nichts anderes als Amidone, welches durch die Behandlungsart und durch die Gegenwart der Tegumente eine sehr starke Cohäsion bekommen hat.

3) Das *Amidine* ist feinzertheiltes Amidone nebst einem durch das Darstellungsverfahren veränderten Antheil desselben.

Was zu diesen Schlüssen bewog, wird man sogleich näher ersehen. Zuvörderst nur die *Darstellung des Amidone*, zu welcher die HH. P. und P. folgende sechs Methoden auf eine zum Theil lakonische und nicht immer klare Weise angeben:

1) Ein Theil Stärkmehl rühre man mit 4 Th. Wasser an, setze $\frac{1}{1000}$ Diastase hinzu und erwärme das Gemeng bis 65° oder 75° C. Sobald das Stärkmehl flüssig worden, steigere man die Temperatur auf 100° C., um die Reaction der Diastase (von der sogleich mehr) zu unterbrechen, dampfe die Flüssigkeit bis zur Syrupsdicke ein und rühre diesen wiederum mit kaltem Wasser an ¹). Dabei bleibt ein großer Theil ungelöst, den man mit kaltem Wasser erschöpft. In diesem Zustande, in welchem das Aufgenommene unter dem Mikroskop eine große Menge Hüllen zeigt, ist es im Wasser von 65° C. größtentheils löslich. Man löse es also darin und er-

1) Ein Zusatz von Alkohol beschleunigt und vervollständigt die Fällung, und erlaubt den Niederschlag durch rasches Schütteln besser zu zertheilen, und das Auswaschen mit kaltem Wasser, ohne Besorgniß einer freiwilligen Zersetzung, wirksamer auszuführen.

Poggendorff's Annal. Bd. XXXVII.

10

halte die Flüssigkeit einige Stunden lang in einer Temperatur von 70° bis 80° . Sie läßt darauf die Tegumente fallen. Man gießt nun die Lösung ab, dampft sie rasch ein und trocknet den Rückstand in dünnen Schichten. Er stellt nun farbloses, durchsichtiges Amidone dar, verunreinigt nur mit Spuren von den beiden löslichen Stoffen (welchen? ist nicht gesagt, vermutlich aber vom sogenannten Dextrin und Dextrin-Gummi) und von Hüllen-Ueberbleibseln. Man befreit es von diesen, indem man es in kaltem, bis zum Erschöpfen erneuten Wasser schwebend erhält, darauf in der Wärme löst (natürlich wohl nachdem erst filtrirt worden) und wie das erste Mal die abgegossene Flüssigkeit eintrocknet.

2) Ein Gemenge von 1 Th. Satzmehl und 100 Th. Wasser koche man unter beständigem Umrühren einige Minuten lang, filtrire die Flüssigkeit durch doppeltes Papier, dampfe rasch ein und trockne sie zu dünnen Schichten. Durch Einrühren in kaltes Wasser, Abfiltriren der Flüssigkeit, ferner Abdampfen derselben, Trocknen und mehrmaliges Wiederholen dieser Behandlung erhält man zuletzt dieselbe Substanz, aber in immer geringerer Menge, immer zertheilter, immer mehr verunreinigt mit einem aus seiner Zersetzung hervorgegangenen braunen Product, das löslich ist, das Amidone färbt und mit löslich macht.

3) Erschöpfung des zerriebenen Stärkmehls mit kaltem Wasser, Abdampfen der filtrirten Flüssigkeit zur Trockne, an der Luft oder im Vacuo.

4) Zerreiben in der Kälte, Lösen bei 80° C., Abdampfen.

5) Zerreiben mit Wasser, Eintrocknen.

6) Lösen bei 80° C., Eintrocknen im Vacuo.

Eigenschaften des Amidone. Es macht 0,995 des Stärkmehls aus, ist stets von gleicher Beschaffenheit und nur in Cohäsion verschieden. Es ist farblos, neutral, ge-

schmacklos, in dünnen Schichten durchsichtig, elastisch, zähe, zum Zerbrechen eine gewisse Kraft erforderlich, unlöslich im Alkohol, und nicht gährungsfähig.

Das reine Amidone (womit vermuthlich das Product der ersten Methode gemeint ist) und die Producte der fünf letzten Methoden (die also wohl nicht reines Amidone liefern) ziehen, wie das ganze Satzmehl, aus einer mit Feuchtigkeit gesättigten Luft von 15° C. Temperatur 0,20 bis 0,25 Wasser an, ohne naß zu erscheinen.

In kaltes Wasser untergetaucht schwellen sie noch mehr auf. Reines Amidone mit kaltem Wasser, ohne Umrühren, übergossen, löst sich nicht darin, denn das Wasser wird nicht vom Jod gebläut. — Zerreibt man es aber, getrocknet oder feucht, mit kaltem Wasser, so wird die abfiltrirte Flüssigkeit gebläut. (An einer andern Stelle, wo vom unreinen Amidone die Rede zu seyn scheint, heißt es: der Theil, welcher, in Folge einer grossen Zertheilung durch Wärme und Wasser, vom kalten Wasser aufgenommen und gelöst worden, ist immer ein Product der Umänderung, denn es zeigt sich niemals farblos, niemals in festen Verhältnissen und enthält immer Amidone mit allen seinen chemischen Eigenschaften.)

Schon in Wasser von 65° C. löst sich das Amidone scheinbar. Die Flüssigkeit abgedampft, wird syrupartig und giebt eingetrocknet wiederum Amidone mit allen seinen ursprünglichen Kennzeichen, selbst wenn die Flüssigkeit drei Stunden lang bis 76° C. erwärmt worden ist.

Eben so verhält sich das Amidone bei einem kurz dauernden Sieden mit dem 100fachen Wasser. Es wird dabei nicht wirklich gelöst, wiewohl es größtentheils durch das Filter geht, denn — sagen die Verfasser — durch Abdampfen in der Wärme oder Kälte, bei Zutritt oder Ausschluss der Luft, erhält es seine Cohäsion wieder. Durch ein längeres Kochen wird es umgeändert

und unlöslich gemacht in Wasser; denn filtrirt man darauf die Flüssigkeit, wird sie nicht mehr von Jod gebläut.

Aus diesen scheinbaren Lösungen wird es gefällt durch Alkohol, Gerbstoff, Bleiessig, Kalk- und Barytwasser, nicht aber durch schwefelsaures Kupfer, schwefelsaures Eisenoxyd, Chlorbarium, Quecksilberchlorid und mehren Salzen.

Das Verhalten des Alkohols bestimmt die Verfasser namentlich zu der Annahme, daß die Lösungen nur scheinbar seyen. Ihre Gründe sind folgende:

Wenn man sogleich nach der Fällung durch Alkohol einen Ueberschuß von Wasser hinzusetzt, so scheint das reine Amidone sich zu lösen. Setzt man den nämlichen Ueberschuß vom Wasser erst nach einigen Stunden hinzu, so klärt sich die Flüssigkeit nicht, wiewohl der Niederschlag so aufgelockert ist, daß er schwebend bleibt, und wiewohl er, bei Erhitzung mit diesem Ueberschuß von Wasser, sich auflöst und beim Erkalten der Flüssigkeit nicht wieder erscheint, falls nicht mehr Alkohol hinzugesetzt wird.

Setzt man nur so viel Alkohol hinzu als eben nöthig ist, um eine Ausscheidung von Amidone zu bewirken, und man erwärmt darauf die trübe Flüssigkeit, so hellt sie sich zwischen 65° und 66° C. auf und trübt sich beim Erkalten von Neuem. Diese Erscheinung läßt sich vielfmals wiederholen.

Setzt man Alkohol in großem Ueberschuß zu einer Lösung des nach einer der fünf letzten Methoden bereiteten Amidone, so bekommt man diese Substanz unlöslich in kaltem und heißem Wasser.

Was ferner noch, nach den Verfassern, die *Unlöslichkeit des Amidone, so wie es im Satzmehl enthalten ist*, beweist, ist die Beobachtung, daß wenn man irgend ein Satzmehl mit dem 100fachen Wasser erhitzt, und die Flüssigkeit filtrirt, die klare Flüssigkeit mit desto weni-

ger Alkohol, desto schneller und desto voluminöser niedergeschlagen wird, je gröber die Satzmehlkörner waren, und je kürzer die Erhitzung dauerte.

Das durch Alkohol gefällte Amidone ist unverändert, denn nach dem Auswaschen und Trocknen bei niedriger Temperatur, an der Luft oder im Vacuo, besitzt es alle seine charakteristischen Eigenschaften.

Mit Gerbstoff sind die Erscheinungen analog. Eine bei 20° C. so eben von Gerbstoff getrübt Amidonlösung wird bei 35° C. wieder klar; fängt aber, bis 30° erkaltet, sich abermals zu trüben an. Auch dies läßt sich mehrmals wiederholen. Eine Amidone enthaltende und durch Jod gebläute Flüssigkeit wird durch Galläpfelaufgufs entfärbt und giebt einen graulichen Niederschlag.

Das Amidone ist ferner der einzige Stoff im Stärkemehl, der mit Jod eine blaue Verbindung eingeht, und diese Verbindung wird gleichfalls vom Wasser nicht gelöst, sondern nur schwebend erhalten, denn eine große Anzahl der verschiedenartigsten Körper, in sehr kleiner Menge angewandt, schlagen diese Verbindung nieder. Dergleichen Körper sind: gallertartige Thonerde, fein gepülverte Knochenkohle, frisch gefällter phosphorsaurer Kalk, geschlagene, in kaltem Wasser aufgeweichte und zerschnittene Hausenblase, Schwefel-, Chlorwasserstoff- und Salpetersäure, die Chloride von Calcium, Barium und Natrium, schwefelsaurer Kalk, schwefelsaures Eisen, Kupfer, Kali, schwefelsaure Thonerde, kohlen-saures Natron, chromsaures Kali, oxalsaures und chlorwasserstoffsaures Ammoniak.

So z. B. ist eine bei 10° C. gesättigte Gypslösung, verdünnt mit dem 16fachen Gewicht Wasser hinreichend, aus einem dem ihrigen gleichen Volum einer mit Jod gebläuten Flüssigkeit, bereitet aus 1 Th. Stärkemehl und 100 Th. Wasser, die Jodverbindung so niederzuschlagen, daß sie, unter dem Mikroskop betrachtet, als ein

blaues Netz erscheint. — Eben so wirkt eine Lösung, die $\frac{1}{10000}$ Chlorcalcium enthält, auf ein gleiches Volum jener Flüssigkeit.

Das sehr reine Amidone, in der Wärme gelöst, darauf erkaltet und mit Jod gesättigt, erfordert desto mehr von dem Fällmittel, je zertheilter es ist.

Das gepülverte Jod-Amidone besitzt übrigens alle seine Eigenschaften, und scheint keine andere Veränderung erlitten zu haben als eine Verdichtung.

Endlich ist die Temperatur, bei welcher die Entfärbung des blauen Amidone geschieht, desto höher, sobald die Jodverbindung unter dem Einfluß des Salzwassers eine gewisse Cohäsion angenommen hat.

Alle diese Thatsachen beweisen, nach den Verfassern, dafs das Jod-Amidone nicht wirklich vom Wasser gelöst werde.

Eine scheinbare Ausnahme hievon macht das aus seiner Barytverbindung (gebildet durch Fällung einer scheinbaren Amidonelösung mit Barytwasser) durch Kohlensäure abgeschiedene Amidone, indem dessen Jodverbindung durch die obigen Stoffe, selbst in grofser Menge angewandt, nur sehr schwierig und oft gar nicht niedergeschlagen wird. Allein auch dieses ist nach den Verfassern nur Folge einer auferordentlichen Zertheilung des Amidone.

Deßungeachtet wirkt der Baryt sehr zusammenziehend auf das Amidone. Wenn man auf sehr aufgequollenes Amidone, z. B. nur auf Kleister, Barytwasser gießt, so bekommt man zwei ganz geschiedene Theile, einen ganz flüssigen und eine harte, zähe, elastische Masse. Vermöge dieser Contraction schlägt auch das Barytwasser, nach den Verfassern, das Amidone aus dem Wasser nieder (es verbindet sich ja aber auch dabei mit dem Amidone).

Das *Amidone* ist ferner in dem Stärkmehl, so wie überhaupt unter allen bis jetzt untersuchten Stoffen der

einzig, welcher durch die *Diastase* in Gummi und Zucker übergeführt wird ¹⁾).

Namentlich wirkt, nach den Verfassern, die *Diastase* nicht auf: 1) die reinen *Hüllen* des Stärkmehls, 2) Eiweiß, 3) Kleber, 4) Inulin, 5) Arabisches *Gummi*, 6) das durch *Diastase* aus dem Stärkmehl gebildete *Gummi*, 7) *Holzfaser*.

Die *Diastase* unterscheidet sich überhaupt in ihrer zuckerbildenden Wirkung auf mehrerlei Art von der Schwefelsäure, nämlich dadurch 1) dafs sie, in gleicher Zeit, sechzig Mal mehr Stärkmehl umwandelt, 2) dafs sie auf die vier letztgenannten Stoffe (Inulin, Mimosengummi, Stärkegummi, Holzfaser) nicht wirkt, während diese doch von der Schwefelsäure vollständig in Zucker

1) Wie die Verfasser früher die *Diastase* darstellten, ist bereits in dies. Ann. Bd. XXXII S. 183, mitgetheilt; jetzt geben sie folgende Vorschrift. Man zerreiße frisch gekeimte Gerste in einem Mörser, benässe sie mit der Hälfte ihres Gewichts Wasser und drücke das Gemenge aus. Die erhaltene Flüssigkeit mische man mit so viel Alkohol, als zur Zerstörung ihrer Klebrigkeit und zur Fällung des größten Theils der stickstoffhaltigen Substanz erforderlich ist. Nach Abfiltrirung dieser Substanz fälle man die Flüssigkeit durch Alkohol. Der Niederschlag ist unreine *Diastase*, die man nun abwechselnd drei Mal in Wasser aufzulösen und durch Alkohol zu fällen hat. Dann bringt man sie auf ein Filtrum, nimmt sie noch feucht davon ab, trocknet sie in dünnen Schichten auf einer Glasplatte durch einen Strom von warmer Luft (40° bis 50° C.), zerreibt sie zu Pulver und hebt sie in wohl verstöpselten Flaschen auf. In trockner Luft kann sie sich übrigens lange halten.

Die *Diastase* findet sich nicht in den Wurzeln der gekeimten Körner, nicht in den Stielen, nicht in den Wurzeln der Kartoffelknollen, sondern blofs ringsum des gemeinschaftlichen Einsatzpunkts (des Keims) und auch unter den Sprossen der *Alyanthus glandulosa*.

Die Gerste (das Malz) enthält desto mehr *Diastase*, je gleichförmiger die Körner gekeimt sind, und je mehr der Blattkeim an Länge dem Korne gleich kommt. Bei den Brauern enthält das Malz zuweilen weniger als 0,001 *Diastase*, und selten mehr als 0,002.

übergeführt werden, 3) dafs sie in ihrer Wirkung durch eine merkliche Alkalinität der Flüssigkeit (durch Zusatz von Kalk, kohlensaurem Kali oder Natron) nicht unterbrochen wird, so wenig wie durch einen leichten Säuregehalt derselben. Auch Knochenkohle ist ohne Wirkung auf die Diastase, und man kann sie daher zur Reinigung der Säfte anwenden, die diesen letzteren Stoff enthalten; dagegen wird die Wirkung der Diastase durch einen hinreichenden Zusatz von *Gerbstoff* vollkommen gelähmt, indem dieser, wie vorhin bemerkt, mit dem Amidone eine unlösliche Verbindung eingeht.

Die Diastase wirkt, nach den Verfassern, nicht blofs auf das Amidone und das zerriebene Stärkmehl (besonders rasch ist die Wirkung auf bereits im Wasser aufgequollenes Amidone, auf Kleister), sondern gar auf die unverletzten Stärkmehlkörner, durchdringt deren organische Hülle, bringt sie zum Platzen und setzt so das Amidone in Freiheit ¹⁾.

Ihre Wirkung auf das Amidone besteht anfänglich in einer blofsen Auflösung, aber bald darauf verwandelt sie es successiv in Gummi und Zucker.

Als Stärkmehl mit dem fünffachen Gewichte kalten Wassers angerührt, und mit 0,005 Diastase versetzt und darauf bis 70° oder 75° C. erwärmt wurde (wie lange?), wurde die Flüssigkeit nicht mehr von Jod gebläut ²⁾. Es schwammen in der Flüssigkeit die Ueberreste der Hüllen herum, die, so vom Amidone vollständig befreit, ebenfalls nicht vom Jod gebläut wurden. Die Menge derselben (mit Einschluss der unorganischen Körper: Kieselerde, kohlensaurer und phosphorsaurer Kalk, so

1) Diefs hat Guérin später widerlegt.

2) Zuweilen, sagen die Verfasser, bleibe dabei eine kleine Menge sehr zertheilten Amidones zurück, das nicht vom Jod angezeigt wird; diefs könne man aber erhalten, wenn man erst den Zucker durch Alkohol abtrenne, worauf es dann mit dem Gummi verbunden bleibe, und von diesem geschieden werde, wenn man diesen in Alkohol von 0,30 oder 0,35 löse.

wie des ätherischen Oels) beträgt 0,004 des angewandten Stärkmehls.

Die Flüssigkeit, welche das durch Diastase umgeänderte Stärkmehl enthält, mit grosser Sorgfalt zur Trockne abgedunstet, bei 100° wie im Vacuo, gab ein Product, bestehend aus *Gummi* und *Zucker*, dessen Gewicht genau so viel wie das der angewandten Stärke betrug (?).

In Betreff der Eigenschaften dieser beiden Körper geben die Verfasser Folgendes an:

Das *Gummi* ist löslich in Wasser und schwachen Alkohol. Die wässrige Lösung wird nicht von Jod gebläut, auch nicht gefällt von Galläpfelaufguss, Bleiessig, Kalk- und Barytwasser, Knochenkohle, gallertartige Thonerde, Säuren, Oxyde, Metallsalze (weder aus sauren noch alkalischen Lösungen), wohl aber von Alkohol von 84 Procent, durch den es indess nicht pulverförmig, sondern als dicker Schleim ausgeschieden wird. In Alkohol von 95 Procent und darüber ist es auch unlöslich. Es wird ferner nicht von Diastase in Zucker verwandelt ¹⁾, wohl aber von Schwefelsäure, von der man nur 0,01 mit einer Lösung von 1 Gummi in 4 Th. Wasser bei Siedhitze in Berührung zu setzen braucht. Endlich ist es nicht gährungsfähig ²⁾.

Der durch die Diastase erzeugte *Zucker* ist gleichfalls löslich in Wasser und in Alkohol bis zu 84 Procent, doch nicht in dem von 95 Procent und darüber

1) Später von Guérin für unrichtig erklärt.

2) Die Verfasser brauchen, wie man sieht, das Wort *Gummi*, sind indess der Meinung, dass man den von Biot (etwas übereilt eingeführten) Namen *Dextrin* oder *Dextringummi*, da er einmal populär geworden, für diesen Stoff beibehalten könne. Wie Biot und Persoz das *Dextrin* dargestellt haben, ist es indess ein variables Gemenge von Amidone, Gummi und Zucker. Da das Stärkmehlgummi verschieden ist vom eigentlichen Gummi, so hat es immer seinen Nutzen ihm einen eigenen Namen zu geben, und in sofern möchte wohl der Name *Dextrin*, auf dieses Gummi übertragen, beibehalten werden.

Seine Auflösung in Wasser wird daher nicht einmal von diesem Alkohol gefällt, auch nicht von den beim Gummi genannten Stoffen, und eben so auch nicht von Jod gebläut. Mit Bierhefen versetzt, geht er in Gährung über und liefert dabei Alkohol und Kohlensäure.

Der Diastase-Zucker ist ferner schwieriger zu trocknen als das Gummi, und niemals konnten ihn die Verfasser in Krystallen erhalten; sie halten ihn daher für unkrySTALLISIRBAR, und folglich für verschieden von dem durch Schwefelsäure aus dem Stärkmehl erzeugten Zucker ¹).

Den zweiten Theil der Stärkmehlkörner bilden die *Hüllen* (*Tégument*); sie machen 0,004 der Körner aus, und sind für gewöhnlich durch dazwischen gelagertes Amidone zusammengeklebt. Durch Wirkung der Diastase auf das Stärkmehl kann man sie vollständig von diesem befreien, und dann werden sie nicht mehr vom Jod gebläut, auch nicht von der Diastase verändert. Verschiedene Körper in veränderlichen aber sehr kleinen Mengen adhären den Hülle, dergleichen sind vor Allem: ein ätherisches Oel, das den eigenthümlichen Geschmack der verschiedenen Stärkmehlsorten bedingt, ferner Kieselerde, phosphorsaurer Kalk und kohleusaurer Kalk; letzterer namentlich bedingt die schwache Alkalität der Kartoffelstärke.

Aus ihren Untersuchungen ziehen endlich die Verfasser noch den Schluss, daß der Kleister ein aufgequollenes Amidone gemengt mit dessen Hüllen sey.

Das eben Mitgetheilte bildet den wesentlichen Inhalt der zweiten Abhandlung der HH. Payen und Persoz über das Stärkmehl. (Die erste ist in den Annal. Bd. XXXII S. 182.) Damit sind indess die Verhandlungen über diesen Stoff noch nicht geschlossen; vielmehr hat einige Zeit hernach Hr. Guérin-Varry wiederum zwei Aufsätze bekannt gemacht, in welchen er sich nicht

1) Später widerlegt von Guérin.

nur gegen die ihm gemachten Einwürfe vertheidigt, sondern auch (und wie es scheint mit Grund) den HH. Payen und Persoz mehre Unrichtigkeiten in ihrer Arbeit nachweist.

Der erste Aufsatz, eine kurze Notiz in den *Annal. de chim. et de phys.* von 1834 (*T. LVII p. 108*), ist gegen die Behauptung der HH. P. und P. gerichtet, daß die drei von Hrn. G. unterschiedenen Stoffe: Amidin tégumentaire, Amidin soluble und Amidine nicht existiren, und daß zu der Creirung derselben die Eigenschaft des Amidone, nicht wahrhaft in Wasser löslich zu seyn, Veranlassung gegeben. Hr. G. beschwert sich mit Recht, daß die HH. P. und P. für diesen Ausspruch die Beweise schuldig geblieben sind, und führt dann zum Belege, daß im Stärkmehl ein in *Wasser wirklich auflöslicher Stoff* vorhanden sey, folgenden Versuch an.

Einen Theil Satzmehl zerreibe man gehörig mit fünf Theilen kalten Wassers, setze darauf noch zehn Theile kalten Wassers hinzu, bringe nun die Flüssigkeit auf ein zuvor ausgewaschenes Filtrum von doppeltem Papier und lasse sie so oft, bis sie klar geworden, durchlaufen. Die filtrirte klare Flüssigkeit, die unter dem Mikroskop keine Tegumente sehen läßt, dampfe man im Vacuo der Luftpumpe zur Trockne ab. Das dadurch erhaltene Amidone lege man auf ein Metallsieb von engen Maschen und bringe dieses in Berührung mit der Oberfläche von Wasser, das in einem Glase enthalten ist. Kaum, daß das Amidone mit dem Wasser in Berührung gekommen ist, *sieht man viele Streifen sich im Wasser zu Boden senken*, und auf dem Siebe bleibt eine im kalten Wasser unlösliche Substanz zurück.

Da nun, sagt Hr. Guérin, schon die HH. P. und P. zugeben, daß filtrirte amidonehaltige Flüssigkeit *durchsichtig sey, keine Tegumente* unter dem Mikroskop sehen lasse, überdiß der obige Versuch erweise, daß das Amidone, ruhig mit Wasser in Berührung gesetzt, darin *Strei-*

sen bilde, so folge, daß die filtrirte Amidone-Flüssigkeit im vollen Sinne des Worts eine Auflösung sey — und ferner, daß das *Amidone* der HH. P. und P. aus zwei Stoffen, einem in Wasser löslichen und einem darin unlöslichen, bestehe ¹⁾).

- 1) Hieher gehört auch noch eine an die Pariser Academie gerichtete Notiz des Hrn. Guérin (*L'Institut*, 1834, No. 77 p. 354), worin derselbe sich gegen den Vorwurf zu rechtfertigen sucht, als seyen Amidine und Amidin soluble durch Wirkung des siedenden Wassers aus dem Stärkmehl erst erzeugt. Er führt zwei Thatsachen zu seiner Rechtfertigung an:

1 Grm. Kartoffelstärke mit 5 Grm. kaltem Wasser eine Stunde lang in einem Agatmörser zerrieben, darauf 15 Grm. kalten Wassers hinzugesetzt und geschüttelt, gaben eine Flüssigkeit, die, nach dem Filtriren im Vacuo abgedampft, 0,413 Grm. zurückließen.

Diese 0,413 traten wiederum an kaltes Wasser 0,2841 Amidine ab; die filtrirte Lösung gab mit Jod eine veilchenblaue Farbe; wie das durch siedendes Wasser dargestellte Amidine, und als sie im Vacuo abgedunstet wurde, gab sie einen Rückstand, der vollständig und unter Bildung vieler Streifen in kaltem Wasser auflöslich war.

Darauf hat nun wieder Hr. Payen in einem Briefe an die Academie geantwortet, von dem das *L'Institut* (No. 78 p. 362) folgendes Bruchstück mittheilt:

Das Stärkmehl erleidet durch ein längeres Zerreiben, durch Waschen und successives Abdunsten beträchtliche Veränderungen; denn weder der vom Wasser aufgenommene Antheil, noch die Rückstände, noch die drei Theile zusammen besitzen die Eigenschaften des Stärkmehls (dabei möchte man wohl fragen, welche Gewähr denn Hr. Payen habe, daß sein Amidone ein Educt und kein Product sey; denn einige der Darstellungsweisen dieses Amidons weichen ja von dem des Amidine und Amidin gar nicht ab). So geben sie getrennt oder vereinigt nicht mehr dieselbe Menge Kleister noch dieselbe Färbung mit Jod. Die durch das Filtrum gegangene Portion erlangt durch diesen Körper eine Veilchenblaue oder weinrothe Farbe (*couleur pensée*), welche in drei verschiedene Nüancen zerlegt (*fractionnée*) werden kann: in die blaue Farbe der wenig oder gar nicht veränderten Portion, in die rothe Farbe der veränderten Substanz und in die gelbliche der Jodlösung. Der Einfluß einer Erkaltung bis 0°,

Der zweite Aufsatz des Hrn. G., schon im April 1835 der Pariser Academie vorgelesen: aber erst vor Kurzem ausführlich bekannt gemacht (*Ann. de chim. et de phys. T. LX. p. 32*) betrifft drei Gegenstände: 1) die Wirkung der Diastase auf das Stärkmehl bei verschiedenen Temperaturen; 2) den dabei erzeugten Zucker im Vergleich mit dem durch Schwefelsäure gebildeten, und 3) das von der Diastase erzeugte sogenannte Gummi. Folgendes ist sein Hauptinhalt:

1) *Wirkung der Diastase auf das Stärkmehl.* Dutrochet, Payen und Persoz schreiben der Diastase die Wirkung zu, vermöge einer Art von Endosmose durch die angeblichen Hüllen der Stärkmehlkörner in das Innere einzudringen, die Hüllen zu zerreißen und so das

oder selbst die Gefrierung, der Salze und Säuren ist alsdann unzureichend, um alle farbige Substanz zu fällen.

Die Verhältnisse zwischen den drei Substanzen, die man durch Sieden oder längeres Zerreiben mit Wasser aus dem Stärkmehl gezogen hat, sind verschieden nach der Dauer dieser Operationen; allein wie lange sie auch dauern, so ist es doch unmöglich die unlösliche Substanz ganz zu erschöpfen. Es ist übrigens ganz natürlich, daß diejenigen Theile des Stärkmehls, welche die schwächste Cohäsion besitzen, am ersten dem Sieden oder dem Effect des Pistilles weichen, während die übrigen, welche unter einander und mit den Tegumenten stärker zusammenhängen, mehr und mehr widerstehen.

Sehr viele und übereinstimmende Reactionen lassen an dem Vorhandenseyn des Amidone in den drei Producten der Zerreibung oder denen des Siedens keinen Zweifel übrig. Dergleichen Reactionen sind die des Wassers, Alkohols, Gerbstoffs, der Diastase, Schwefelsäure, Salpetersäure u. s. w.

Es giebt also mehrer Mittel das Satzmehl, durch Umänderung, in Wasser löslich zu machen, obwohl es als unmittelbarer Pflanzenstoff so gut wie unlöslich in kaltem Wasser ist.

Kurzum das *Amidin tégumentaire* existirt nicht als eine unmittelbare, von dem Rest des Stärkmehls verschiedene Pflanzensubstanz; das *Amidin soluble* existirt nur als eine aus dem Innern des Stärkmehls gezogene variable Grösse, und das *Amidine* existirt nicht; es ist ein Product der Veränderung des Stärkmehls durch Wasser, durch das Reiben und die Temperatur.

Amidone blofs zu legen. In Rücksicht auf diese Eigenschaft bildeten die letzteren auch den Namen Diastase.

Nach Guérin kommt nun der Diastase diese Fähigkeit gar nicht zu. Auf *ganze* Stärkmehlkörner ist sie, eben so wie reines Wasser, ganz ohne Wirkung, sobald die Temperatur unter 54° C. bleibt. Als 1 Th. Diastase, gelöst in 30 Th. Wasser, mit 4 Th. ganzer Stärkmehlkörner bei Ausschluss der Luft und bei Temperaturen von 20° bis 26° C. 63 Tage lang stehen gelassen wurde, zeigte die abfiltrirte Flüssigkeit weder mit Jod eine Bläuung noch mit Bierhefen eine Kohlensäure-Entwicklung; sie enthielt also weder Amidone noch Zucker.

Erst bei 54° C., genau bei der Temperatur, bei welcher die Körner schon in reinem Wasser zu bersten oder platzen anfangen, tritt bei Gegenwart der Diastase dieselbe Wirkung ein, ja manchmal zeigt sie sich sogar dann etwas später.

Eine Reihe vergleichender Versuche, bei denen Stärkmehlkörner (3 Th.), mit und ohne Diastase (2½ Th.) in Wasser (50 Th.) von 54° bis 65° C. eine Stunde lang erhalten und dann unter dem Mikroskop betrachtet wurden, zeigte, dafs sie in beiderlei Fällen ganz die nämlichen Veränderungen erlitten hatten.

Hieraus folgt, dafs es nur die Wärme im Verein mit dem Wasser ist, was die angeblichen Hüllen der Stärkmehlkörner zum Platzen bringt, nicht aber die Diastase, die also auch beim Act des Keimens nicht die Function verrichten kann, welche Dutrochet und Payen ihr zugeschrieben haben.

Dagegen hat es mit der Wirkung der Diastase auf das von seinen Hüllen befreite und bereits gelöste oder aufgequollene Stärkmehl, z. B. auf Kleister, seine volle Richtigkeit. Allein die Producte dieser Reaction sind verschieden, nicht nur nach der Dauer der Einwirkung und der dabei stattfindenden Temperatur, sondern auch nach der Menge des anwesenden Wassers und der zugesetzten Diastase.

100 Th. Stärkmehl mit 1000 Th. Wasser in Kleister verwandelt und darauf drei Stunden lang mit 1,7 Th. in einer Temperatur zwischen 70° und 75° C. erhalten, gaben, als die Flüssigkeit (die nicht mehr von Jod gebläut wurde), nach Verdünnung mit einem gleichen Volume Wasser, durch 20 Th. Bierhefe in Gährung versetzt wurde, 7,43 Gewichtstheile Kohlensäure, also 17,58 Th. Zucker ¹⁾).

Andere 100 Stärkmehl mit 3900 Wasser zum Kleister gemacht, mit einer Lösung von 6,13 Diastase in 40 Wasser versetzt und eine Stunde lang in der Temperatur 60° bis 65° C. erhalten, zeigten, auf gleiche Weise mit Bierhefe zur Gährung gebracht, dagegen einen Zuckergehalt von 86,91.

Je verdünnter also der Kleister und je größer der Zusatz von Diastase ist, desto mehr Zucker bildet sich unter gleichen Umständen. Nach einer Angabe des Hrn. Dubrunfaut, dem dies Resultat bereits bekannt war, kann man von 100 Stärkmehl, 25 gekeimter Gerste und 45 (?) Wasser sogar 90 Zucker bekommen. Es geht hieraus zugleich hervor, daß auch das Stärkmehl Gummi durch die Diastase in Zucker verwandelt wird, was die Hrn. Payen und Persoz läugnen.

Die Wirkung der Diastase auf das Stärkmehl ist weder mit einer Verschluckung von Luft, noch mit einer Entwicklung von Gasen verknüpft. Der Versuch wurde mittelst einer Tubulatreorte angestellt, deren Hals unter einer mit Quecksilber abgesperrten Glocke voll Luft mündete. Direct wurde nur beobachtet, daß die Luft in der Glocke (nach Correction wegen der Temperatur u. s. w.) keine Veränderung ihres Volums erlitt.

- 1) Es ist damit trockner Traubenzucker ($C_{12}H_{24}O_{14}$) gemeint, und dabei angenommen, wie man aus dem Verhältniß 7,43 : 17,58 findet, daß derselbe 42,2 Procent Kohlensäure liefere. So hat es auch Hr. G. durch einen Versuch (der weiterhin im Text erwähnt werden wird) gefunden; allein nach der Formel würden erst 44,4 Kohlensäure ein Aequivalent für 100 trocknen Traubenzuckers ($C_{14}H_{28}O_{14}$) seyn.

Sie findet auch im luftleeren Raume statt. Es wurde das Stärkmehl nebst der Diastase in eine Röhre gebracht, mit kaltem Wasser übergossen, die Luft im Wasser durch Auspumpen entfernt, dann die in der Röhre durch Sieden der oberen Wasserschicht verjagt, die vorher schon ausgezogene Röhre schnell zugeschmolzen, und nun acht Stunden lang bei 75° bis 80° C. erhalten. Bei Oeffnung der Röhre zeigte sich das Stärkmehl in Gummi und Zucker verwandelt.

Sie tritt ferner schon in gewöhnlicher Temperatur der Luft ein, ja sogar noch bei weit niederen Temperaturen.

100 Stärkmehl mit 1393 Wasser in Kleister umgewandelt, dann mit einer Lösung von 12,25 Diastase in 367 kaltem Wasser vermischt, und nun 24 Stunden lang in der Temperatur 20° C. erhalten, gaben, als die Flüssigkeit mit Bierhefe versetzt würde, an Kohlensäure das Aequivalent von 77,64 Zucker.

Hr. Guérin hält dies Resultat für die Praxis von großer Wichtigkeit, weil man darnach die zuckerhaltige Lösung sogleich in Gährung versetzen kann, während man die Flüssigkeit, wenn die Zuckerbildung bei 60° bis 65° geschehen ist, erst durch Zusatz von kaltem Wasser abkühlen muß, wodurch man zugleich den entstehenden Weingeist sehr verdünnt.

Bei niederen Temperaturen findet die Zuckerbildung auch noch statt, allein in weit geringerem Maasse.

Noch geringer war die Zuckermenge als der eben genannte Versuch bei 0° C. wiederholt wurde. Von 100 Stärkmehl wurden nur 11,82 Zucker erhalten.

Selbst bei Temperaturen zwischen -12° und -5° C. wirkt die Diastase noch auf Stärkmehl, macht dasselbe aber nur flüssig, ohne Zucker daraus zu erzeugen. Der Versuch, aus welchem dies Resultat hervorging, wurde folgendermaßen angestellt. 50 Grm. einer bei 10° gesättigten Kochsalzlösung wurden zum Sieden gebracht, und mit 15 Grm. derselben, aber kalten Lösung, worin

• worin 4,08 Grm. Stärkmehl eingerührt worden, vermischt. Der daraus entstehende Kleister wurde bis -12° C. erkaltet, dann mit 15 Grm. derselben und ebenfalls bis -12° C. erkalteten Kochsalzlösung, worin 0,5 Grm. Diastase aufgelöst worden, vermischt, und endlich in niedrigerer Temperatur stehen gelassen. Nach zwei Stunden, während die Temperatur bis auf -5° C. gestiegen, hatte der Kleister, der anfangs so steif war, daß er nicht floß, die Consistenz einer dicken Flüssigkeit. Nun wurde derselbe bei -5° C. mit Alkohol von 95 Procent versetzt (wodurch sich die Diastase niederschlug), der Niederschlag abfiltrirt, mit Alkohol von 85° gewaschen, sämtliche alkoholische Flüssigkeit fast bis zur Trockne abdestillirt, das ausgeschiedene Kochsalz abgesondert, die rückständige Flüssigkeit mit Wasser vermischt und bei 25° C. mit Bierhefe stehen gelassen. Nach 36 Stunden hatte sich noch keine Kohlensäure entwickelt.

Bei höheren Temperaturen, schon bei gewöhnlicher Lufttemperatur wird aber die Flüssigwerdung des Kleisters sogleich oder unmittelbar darauf von der Zuckerbildung begleitet. Bei einem ähnlichen Versuch, in gewöhnlicher Temperatur angestellt, wo das Zerfließen des Kleisters schon nach 15 Minuten eintrat, und sogleich die Wirkung der Diastase durch Zusatz von Alkohol unterbrochen wurde, liefs sich auf dem oben beschriebenen Wege aus 100 Stärkmehl die Entstehung von 35,63 Zucker nachweisen.

Bei einem der vorher genannten Versuche war die Diastase vor dem Zusatz der Bierhefe nicht mit Alkohol niedergeschlagen, und man könnte daher glauben, daß ein Theil der Kohlensäure, aus der auf den Zuckergehalt der Flüssigkeit geschlossen wurde, von der Diastase herrührte, zumal die wässrige Lösung dieser sich sehr rasch an der Luft zersetzt. Hr. G. überzeugte sich indeß, daß bei dieser Zersetzung nur sehr wenig Kohlensäure entwickelt wird. 0,5 Grm. Diastase in 10 Grm.

Wasser gelöst in einer graduirten Röhre über Quecksilber abgesperrt, gab nur 3 C.C. Kohlensäure und die Flüssigkeit röthete Lackmus. Eben so viel von dieser Säure (genauer 3,5 C.C.) entwickelte eine gleiche Menge Diastase, zu der 2 Grm. Bierhefen gesetzt worden. Die Diastase geht also wenigstens durch Bierhefe nicht in die geistige Gährung über.

2) *Stärkmehlzucker, bereitet mit Diastase.* Payen und Persoz vermochten, wie S. 138 erwähnt, diesen Zucker nicht zu krystallisiren, und hielten ihn daher für verschieden von dem mit Schwefelsäure bereiteten. Guérin findet dagegen, daß er sich allerdings krystallisirt darstellen lasse, und nicht verschieden sey von dem letzteren, und also auch nicht vom Traubenzucker.

Darstellung des Stärkmehlzuckers mit Diastase. Man rühre 100 Stärkmehl mit 400 kalten Wassers an, schütte das Gemenge in 2000 siedenden Wassers und bewege die Flüssigkeit fleißig. Den dünnen Kleister, der daraus erfolgt, lasse man auf 65° C. erkalten, setze ihm dann 2 Diastase, gelöst in 20 kalten Wassers, hinzu, und rühre um. Man erhalte nun die Flüssigkeit, worin schon nach wenigen Minuten der Kleister zergangen ist, zwischen den Temperaturen 55° bis 60° C., und dampfe sie dann rasch, am besten im Vacuo, so weit ein, bis sie 34° Beaumé zeigt. In flachen Gefäßen stehen gelassen, giebt dieses Product nach wenigen Tagen eine syrupartige Masse, in welcher man einige körnige Krystalle erblickt. Diese Masse behandle man nun bei 75° C. mit Alkohol von 95 Proc., lasse die Flüssigkeit bei Ausschluss der Luft erkalten und filtrire sie durch Papier. Darauf destillire und dampfe man die filtrirte Flüssigkeit im Wasserbade bis zur Syrupconsistenz ab, und bringe diesen Syrup in das Vacuum der Luftpumpe, wo er bald krystallisiren wird. Die Krystalle drücke man zwischen mehren Lagen Josephspapier aus, bis sie diesem keinen Farbstoff mehr abtreten. Sobald dieser Zeitpunkt eingetreten ist, behandle man sie angegebenerma-

fsen abermals mit Alkohol (wodurch noch etwas Gummi abgeschieden wird). Die jetzt erhaltenen Krystalle löse man in dem 4fachen Gewicht Wasser von 65° , setze 0,1 gereinigte Thierkohle hinzu, halte die Flüssigkeit unter beständigem Umrühren eine halbe Stunde bei 65° , filtrire noch heifs und dampfe im Vacuo ab, worauf man wieder Krystalle bekommt. Um diese vom Alkohol, den sie stark zurückhalten, zu befreien, löse man sie wieder im 4fachen Gewichte Wasser von 65° und lasse sie krystallisiren. Nach mehrmaliger Wiederholung dieser Operation bekommt man den Zucker sehr weifs und frei von Alkohol.

Will man nicht darauf bestehen den Zucker frei von dem zu haben, der schon im Malze ist, so kann man statt der Diastase 35 Malz auf 100 Stärkmehl nehmen.

In beiden Fällen bekommt man keine Zuckerkry-
stalle, sobald die Gummimasse in grofser Menge vorhanden ist.

Eigenschaften dieses Zuckers. Weifs, geruchlos, zwischen den Zähnen krachend, leicht zerbrechlich, frisch schneckend, wenig süfs im Verhältnifs zum Rohrzucker, blumenkohlartig und in rhomboidalen Prismen krystallisirend, in letzterer Form besonders aus der alkoholischen Lösung bei freiwilliger Abdampfung. Dichte gegen Wasser (aber in Olivenöl bestimmt) $= 1,3861$ (die des Rohrzuckers $= 1,6065$).

Bis 60° C. erhitzt wird er weich, bei 65° wird er es noch mehr und fängt an Wasser zu verlieren, bei 70° wird er teigig, bei 90° syrupartig und bei 100° ähnelt er völlig einem dicken Syrup. Eine Stunde lang in dieser Temperatur erhalten verliert er 9,80 Proc. an Wasser; noch eine Viertelstunde länger erhitzt, vergrößert sich dieser Verlust nicht, allein über diese Zeit hinaus wird er schwach gelb und erleidet eine anfangende Zersetzung. — Löst man den so seines Krystallwassers beraubten Zucker in siedendem Alkohol von 95 Proc., so

setzt er sich beim Erkalten in farblosen blumenkohlartigen Krystallen ab. In feuchter Luft, bei 71° bis 80° des Sassure'schen Hygrometers und 19° bis 25° C., nimmt der Zucker, der 9,80 Proc. Krystallwasser verloren hat, wieder 7,91 Proc. Wasser auf.

1 Th. Zucker, in 3 Th. Wasser gelöst, mit 5 Th. Bleioxyd eingetrocknet und eine Stunde lang bis 60° erhitzt, hatte 10,4 Procent Wasser verloren, war aber zugleich verändert worden. Beim Weintraubenzucker hat Berzelius unter gleichen Umständen einen Verlust von 11,14 Procent, aber ebenfalls eine Bräunung und Zersetzung des Zuckers bemerkt.

Im trocknen Vacuo der Luftpumpe hatte dieser Stärkmehlzucker, nach 72stündigem Stehen verloren 9,44 Procent Wasser.

In siedendem Wasser ist er in jedem Verhältniß löslich; bei $23^{\circ},5$ lösen 100 Wasser dagegen durch Schütteln nur 63,25. Vom Weintraubenzucker lösen sich unter diesen Umständen, nach Berzelius, 75 Th.

In absolutem Alkohol ist er unlöslich, löslich dagegen in wasserhaltigem, und desto mehr, je wasserhaltiger dieser ist. Aus Alkohol krystallisirt, hält er diesen, wie der eigentliche Traubenzucker, hartnäckig zurück. Der bloß aus Alkohol angeschossene, hernach nicht mehrmals wieder mit Wasser umkrystallisirte Zucker ist daher nicht als rein zu betrachten.

Die wäßrige Lösung dieses Zuckers wird kalt nicht gefällt von Chlorgold, Chlorplatin, Bleiessig, Quecksilberchlorid, Kalk- und Barytwasser — wie der Rohrzucker — unterscheidet sich aber von diesem dadurch, daß salpetersaures Quecksilberoxydul eine leichte Trübung und salpetersaures Silberoxyd einen flockigen, weißen, schnell braun werdenden Niederschlag giebt.

Zusammensetzung des mit *Diastase* und des mit *Schwefelsäure* bereiteten Stärkmehlzuckers.

Zunächst wurden die Gährungsproducte dieser bei-

den Zucker bestimmt, und dazu 25 Grm. von jedem mit 250 Grm. Wasser und 6 Grm. Bierhefe bei einer Temperatur von 25° bis 32° C. in Gährung versetzt ¹). Die Resultate waren bei zwei Versuchen mit jedem

Diastase-Zucker.	I.	II.	Mittel.
Kohlensäure	10,522	10,623	10,572
Alkohol	11,045	11,098	11,071
Schwefelsäure-Zucker.			
Kohlensäure	10,591	10,673	10,632
Alkohol	10,997	11,135	11,066.

Hienach und nach dem Krystallwassergehalt, der beim Diastase-Zucker 9,8, beim Schwefelsäure-Zucker zu 9,6 Procent gefunden wurde, ist die Zusammensetzung:

	Diastase-Zucker.	Schwefelsäure-Zucker.	Theorie ($C_{12}H_{20}O_{14}$).
Kohlensäure	42,288	42,528	44,37
Alkohol	44,284	44,264	46,60
Krystallwasser	9,800	9,600	9,03
	<hr/> 96,372	<hr/> 96,392	<hr/> 100,00
Verlust	3,628	3,608.	

Den Verlust setzt G. in den andern Körpern, die sich bei der geistigen Gährung bilden, und nach Dubrunfaut's Erfahrung sind: Essigsäure, Milchsäure und ätherisches Oel.

Elementarzerlegung beider Zucker. Mit jedem wur-

- 1) Die Mischung befand sich in einer zweihalsigen Flasche, welche durch eine Röhre mit einer zweiten Flasche der Art in Verbindung stand. Aus letzterer, welche die Verdichtung des von der Kohlensäure mit fortgeführten Alkohols zum Zweck hatte, wurde die Kohlensäure durch eine Röhre in eine graduirte Glocke über Quecksilber geleitet. In 58 Stunden war die Gährung vollendet. Die Temperatur 25° bis 32° giebt das Maximum von Alkohol. Bei einem andern Versuch, wo die Temperatur nur 19° bis 25° war, dauerte die Gährung 7 Tage, und gab 10,47 Kohlensäure und 9,91 Alkohol.

den zwei Analysen angestellt und folgende Resultate erhalten:

Nähere Bestandtheile. Diastase-Zucker Schwefelsäure-Zucker.

Asche	0,05	0,03
Wasser	9,80	9,60
Zucker	90,15	90,37
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00

Diastase-Zucker. I. 0,649665 Grm. gaben 0,856 Grm. Kohlensäure und 0,412 Grm. Wasser. — II. 1,649175 Grm. gaben 2,193 Grm. Kohlensäure und 1,071 Grm. Wasser.

Schwefelsäure-Zucker. I. 1,1976 Grm. gaben 1,596 Grm. Kohlensäure und 0,732 Grm. Wasser. — II. 0,6984 Grm. gaben 0,927 Grm. Kohlensäure und 0,421 Grm. Wasser.

	Diastase.		Schwefelsäure.		Berechnet.	At.
	I.	II.	I.	II.		
C	36,47	36,80	36,88	36,74	36,80	12
H	7,03	7,20	6,77	6,68	7,01	28
O	56,50	56,00	56,35	56,58	56,19	14

Die Resultate beider Analysen weichen nur wenig von einander ab, und beweisen, daß der Stärkmehlzucker, er mag mit Diastase oder mit Schwefelsäure bereitet seyn, gleiche Zusammensetzung hat, und zwar dieselbe wie der eigentliche Traubenzucker ¹⁾.

- 1) Hr. Guérin giebt nicht an, bei welcher Temperatur er die zerlegten Zuckersorten getrocknet habe; vermuthlich geschah es indeß bei einer Temperatur unterhalb 60° C. — Auffallend ist es, daß sowohl Saussure, der den mit Schwefelsäure bereiteten Stärkmehlzucker bei 100° C. trocknete, als auch Prout, der die Trocknung des Honigzuckers über Schwefelsäure (*under a receiver*) vornahm, die Zusammensetzung $C_{12}H_{25}O_{14}$ fanden, während sie doch, wenn die von ihnen analysirten Zuckerarten sich ganz dem mit Diastase bereiteten Stärkmehlzucker gleich verhalten, nach Guérin, die Zusammensetzung $C_{12}H_{24}O_{12}$ hätten finden müssen.

Auch in den Eigenschaften und der Krystallform kommt der mit Schwefelsäure bereitete Zucker dem mit der Diastase erhaltenen gleich. Ersterer hat ein specifisches Gewicht von 1,391.

Stärkemehl Gummi. Die Darstellung desselben mittelst der Diastase geschieht wie die des Zuckers. Verfolgt man das vorhin angegebene Verfahren, so bekommt man einen Rückstand, der viel Gummi und wenig Zucker enthält. Letzterer wird bei 75° C. mit Alkohol von 95 Proc. fortgenommen. Dann löst man die Masse im Achtfachen ihres Gewichts an Wasser von 75° C., fügt 0,05 gereinigter Thierkohle hinzu, schüttelt eine halbe Stunde und filtrirt. Die filtrirte Lösung, die farblos seyn muß, hat man im Vacuo einzutrocknen. Da die Masse den Alkohol stark zurückhält, so kann man sie wieder in sehr wenig Wasser von 75° C. lösen, eine halbe Stunde umschütteln, und abermals im Vacuo zur Trockne abdampfen.

Eigenschaften. Weiß, geruch- und geschmacklos, in dünnen Plättchen sehr durchscheinend, getrocknet von Glasbruch und spröde; Lackmus sehr schwach röthend, vermuthlich in Folge von ein wenig Diastase, die bei seiner Bereitung zugleich mit dem Alkohol gefällt wurde.

Bei gewöhnlicher Temperatur ist es in trockner und feuchter Luft unveränderlich. Selbst eine Stunde lang in der Temperatur 100° C. erhalten, wird es nicht weich; bei 125° bis 130° giebt es in derselben Zeit Wasser aus, wird gelblich und nimmt den Geschmack des gerösteten Brotes an. Eine halbe Stunde lang bis 145° und 150° erhitzt, wird es noch gelber und giebt noch mehr Wasser aus; eine Stunde lang in der Temperatur 195° bis 200° erhalten, wird es röthlich, ohne die Durchsichtigkeit zu verlieren und ohne zu schmelzen, nimmt aber noch deutlicher den Geschmack des gerösteten Brotes an. Bei 225° beginnt es zu schmelzen, bei 235° ist es im vollen Schmelzen, bläht sich auf, wird gelbbraun, und

läßt Essigsäure, Kohlensäure, Kohlenwasserstoff u. s. w. entweichen.

Es ist unlöslich in Aether und absolutem Alkohol, ein wenig löslich aber in Alkohol von 88 Procent.

Sehr löslich in kaltem und warmem Wasser. Die Lösung wird nicht gebläut vom Jod, auch nicht gefällt vom Bleiessig, salpetersaurem Quecksilberoxydul, Kalkwasser oder Chlor. Barytwasser bewirkt einen Niederschlag, aber nur wegen eines kleinen Gehalts von Gyps. Dagegen schlägt Alkohol von 95 Procent das Gummi aus seiner Lösung nieder.

Es gährt nicht mit Bierhefe. Giebt mit Salpetersäure keine Schleimsäure.

Es wird von Diastase in Zucker verwandelt. Payen läugnet dies, auch Dubrunfaut sagt, daß wenn man zu 100 Stärkmehl mehr als 25 Malz hinzusetze, man die Zuckermenge nicht vermehrt sehe (abgerechnet die im Malze selbst enthaltene). Guérin beweist indess durch folgenden Versuch das Gegentheil.

5 Grm. des sogenannten Gummi wurden mit 0,5 Diastase in 60 Grm. Wasser gelöst, die Mischung 5 Stunden lang bei 60° bis 65° erhalten und dann mit 1 Grm. Bierhefe versetzt. Die Menge der entwickelten Kohlensäure entsprach 3,0797 Grm. Zucker. — 100 Gummi hatten also 61,459 Zucker geliefert.

Die Anwesenheit von Zucker schützt indess das Gummi vor der Wirkung der Diastase (daher die Aussage Payen's, da derselbe die Diastase auf ein Gemeng von Zucker und Gummi wirken liefs). Dies beweist folgender Versuch.

Eine Flüssigkeit, die zugleich Gummi und Zucker enthielt, wurde in drei gleiche Theile, *A*, *B*, *C*, getheilt. — *A*, direct in Gährung versetzt, gab 1,71 Zucker. — *B*, zuerst bei 65° mit Diastase in Ueberschuß behandelt und dann in Gährung versetzt, gab auch nicht mehr als 1,73 Zucker. — Aus *C* endlich wurde das Gummi

durch Alkohol gefällt, durch Waschen mit Alkohol vom Zucker völlig befreit, dann in Wasser gelöst, bei 65° mit Diastase in Ueberschufs behandelt und darauf in Gährung versetzt. Es gab 0,91 Zucker, der offenbar neu erzeugt worden war.

Durch einen anderen Versuch, bei dem der gebildete Zucker auf eben angedeutete Weise mehrmals entfernt wurde, hat sich G. überzeugt, daß sich das Gummi bis auf $1\frac{1}{2}$ Procent in Zucker verwandeln läßt. — Daß die Umwandlung nicht ganz vollständig war, schreibt er dem Umstande zu, daß die Diastase nach fortgesetzter Ausübung ihrer zuckerbildenden Kraft sauer, und zum Theil mit dem Gummi durch den gebildeten Alkohol gefällt wird. Nach einer Erfahrung Dubrunfaut's, daß etwas Säure oder Alkali die Wirkung der Diastase lähme (was indess Payen und Persoz läugnen), glaubt er, daß wenn er die Säure gesättigt hätte, das Gummi vollständig in Zucker übergeführt worden wäre ¹⁾.

- 1) In einem Zusatz giebt Hr. Guérin eine Analyse des Dextrin-Syrups, welchen die HH. Fouchard zu Neuilly fabriciren. Er fand darin:

Feuerfeste Theile	0,12
Wasser	36,25
Stärkmehlzucker	41,46
Stärkmehl Gummi	22,17
	<hr/> 100,00.

Er macht überdies nebenbei die Bemerkung, daß man zur Bestimmung des Alkoholgehalts einer weingeistigen Flüssigkeit sich nicht begnügen dürfe, wie Gay-Lussac vorschreibt, ein Drittel derselben abzudestilliren und das specifische Gewicht des Destillats zu bestimmen, — sondern, daß man so lange destilliren müsse, als das Destillat, mit einem Alkoholometer geprüft, noch einen Weingeistgehalt zeige, indem, wenn die weinige Flüssigkeit gummige Stoffe enthält, noch Alkohol zurückhalten wird, selbst wenn ein Drittel übergegangen ist.

Das Vorstehende ist ein gedrängter aber möglichst vollständiger Auszug aus Hrn. Guérin's zweiter Abhandlung. Noch ehe sie in der Pariser Academie vorgelesen wurde, was am 4. Mai 1835 geschah, übergab Hr. Payen derselben (27. Apr.) wiederum die Resultate einer dritten Arbeit über das Stärkmehl, die wir hier, da die Abhandlung selbst noch nicht veröffentlicht worden ist, so folgen lassen wollen, wie sie im *L'Institut*, No. 103 p. 135 gegeben wird.

1) Das Stärkmehl (*la fécule et l'amidon*), befreit von allen fremdartigen Körpern, bildet einen näheren organischen Stoff, dessen äußere Schichten mehr Cohäsion besitzen und verschiedenen Agentien mehr Widerstand leisten als die inneren Schichten, die ohne Zweifel später ausgeschieden worden sind. Die einhüllenden dicken, schwammförmigen Schichten, bilden die ausdehnbaren und zusammenziehbaren Tegumente, welche so, indem sie ihre Dimensionen ändern, abgerundete Formen annehmen können.

2) Die Körner eines und desselben Stärkmehls zerreißen und zergehen successiv in Wasser von verschiedener Temperatur, je nach dem Cohäsionsgrad, den sie mit dem Alter ihrer Bildung erlangt haben.

3) Ohne andere Agentien als Wasser und Wärme, kann man aus Stärkmehl ein Maximum und Minimum von Kleister in dem Verhältniß 150 : 100 erhalten. Diese Beobachtung ist direct auf die Künste anwendbar.

4) Das Amidone in dem Stärkmehl ist in der Kälte unlöslich, besitzt folglich keine mächtige Endosmose-Kraft, kann indeß bis zu dem Grade aufschwellen, daß es die es einhüllenden Schichten zerreißt, selbst oberhalb (*au-dessus*) der bisher beobachteten Temperaturen, sobald man es in Umstände versetzt, unter welchen mehrere andere unlösliche Substanzen sich ebenfalls schnell wässern (*s'hydrateraient*) und auflockern (*désagrégeraient*) würden.

5) Das in Wasser von 70° bis 100° C. zertheilte (*détendue*) Amidone kann, wenn man die Flüssigkeit abkühlt, filtrirt und durch Jod bläut, vollständig durch eine bloße Contraction mittelst Kälte ausgeschieden werden, unter denselben Formen von organischen Flocken, welche verschiedene Salze und Säuren ebenfalls zum Vorschein bringen.

6) Ohne vorher gebläut worden zu seyn, kann das Amidone für sich bloß durch Kälte bis zu dem Grade zusammengezogen werden, daß es sich größtentheils schwammförmig und noch als Hydrat niederschlägt.

7) Die aus Kleister von 0,04 Satzmehl gezogene Flüssigkeit behält keine merkliche Menge Amidone gelöst, nachdem dieses sich durch Erkaltung und Abdampfung im Vacuo hat zusammenziehen können.

8) Weder das Amidin *tégumentaire* noch das Amidin soluble präexistirt gesondert; sie sind nicht isomer, sondern identisch, was nur durch den veränderlichen Cohäsionszustand der Amidonetheilchen, durch deren Veränderung und durch anhangende Körper versteckt wird.

9) Das Amidine präexistirt nicht löslich im kalten Wasser; es ist ein mehr oder weniger verändertes Product der Auflösung des Amidone.

10) Kartoffelstärke, eine Viertelstunde lang bei 140° C. in Wasser erhalten, erleidet diese letzte Umwandlung nicht sehr merklich.

11) Stärkmehl (*les féculs et l'amidon*), gereinigt von allen seiner Oberfläche anhängenden Theilchen, stellt das Amidone dar. Dieser in den verschiedenen Pflanzen identische Stoff giebt dann mit Lösemitteln keinen wägbaren Rückstand, wässert sich und verwandelt sich durch Diastase vollständig in Zucker.

12) Das unlösliche und mit einer sehr veränderlichen Cohäsion begabte Amidone tritt nicht direct in die Würzelchen und Keime der Pflanzen ein.

13) Das durch Jod gebläute Amidone ist sehr aus-

dehnbar durch Wärme; seine Zusammenziehbarkeit durch Kälte ist größer, und äußert sich unter dem Einfluß verschiedener Agentien.

14) Die Eigenschaft, durch Jod gebläut zu werden, ist weder einem flüchtigen Körper noch einem besonderen Häutchen eigen, sondern gehört ganz allein dem Amidone; sie wird bedingt durch die Wirkung einer organischen Substanz auf das Licht, welche für sich auf die Lichtstrahlen zu wirken aufhört, sobald sie durch heißes Wasser aufgelockert (*détendue*) oder durch ein langes Zerreiben mit Wasser sehr zertheilt ist.

Hiemit wäre denn die Zahl der wichtigeren Arbeiten, die in neuerer Zeit in Frankreich über das Stärkmehl unternommen wurden, geschlossen ¹⁾.

Wenden wir uns nun zur Frage, was denn durch alle diese Arbeiten in wissenschaftlicher Hinsicht für die Kenntniß des Stärkmehls gewonnen sey? — Die Antwort darauf ist schwierig, und kann für jetzt nur eine individuelle seyn, indem sie davon abhängt, wie viel man von den widersprechenden Angaben und Ansichten glauben will.

Als gewiß läßt sich wohl nur betrachten, daß wir, ungeachtet der neuen Namen, mit denen wir so freigebig beschenkt worden sind, keine neuen Stoffe kennen gelernt haben. Das Neue reducirt sich auf eine erweiterte Kenntniß ihrer Eigenschaften, der Mittel, sie rein darzustellen, und ihrer allerdings ganz wichtigen technischen Anwendung.

Mit Sicherheit kann man gegenwärtig wie vor ei-

1) Abgerechnet eine kurze Bemerkung Guibourt's über die Verschiedenheit des Stärkmehls in den verschiedenen Pflanzen (*Journ. de chim. med.* 1835, p. 102) und eine ziemlich unbedeutende Notiz über die Jodstärke von Langlois (*Journ. de pharm.* 1834, p. 476).

nem Jahrzehend; nur drei Stoffe annehmen: 1) Stärkmehl, 2) sogenanntes Gummi, 3) Stärkmehlzucker.

1) Das Stärkmehl, wie es sich, in Körnergestalt, in den Kartoffeln, in den Cerealien u. s. w. vorfindet, ist unzweifelhaft eine organisirte Substanz, aber dennoch in der Hauptmasse das, wofür man es immer ausgegeben: ein einfacher näherer Pflanzenbestandtheil. Raspail's Ansicht, nach welchen jedes Korn gleichsam einen Sack, gefüllt mit einer gummigen Substanz, darstellt, ist ganz unbedenklich falsch. Die sorgfältigen Beobachtungen von Fritzsche (Annal. XXXII. 129), die weit mehr Zutrauen verdienen, als man ihnen hie und da in Deutschland zu schenken geneigt ist, haben dargethan, daß die Körner aus concentrischen Lagen einer festen Masse bestehen, die ein gemeinschaftliches Pünktchen einschließen, und die, wie es unter andern die zuweilen vorkommenden Monstrositäten zeigen, von außen her angesetzt wurden. Woraus das Pünktchen (der Kern, wie Fritzsche es nennt) bestehe, und wodurch die einzelnen Lagen von einander getrennt sind, wissen wir nicht; aber so viel scheint gewiß zu seyn, daß die Lagen selbst nur aus dem Stoff bestehen, den wir bisher Stärkmehl nannten, und daß die Unlöslichkeit der ganzen Stärkmehlkörner in kaltem Wasser entweder davon herrührt, daß die äußere Lage Stärkmehl eine bedeutende Cohäsion besitzt oder mit der eiweißhaltigen Substanz getränkt ist, von welcher die Körner in den Zellen umgeben sind. Erstere Ansicht, nämlich, daß die sogenannten Tegumente bloß aus der äußeren mehr erhärteten Schicht von Stärkmehl bestehen, theilt nun jetzt auch Payen, aber er meint, diese äußere Schicht sey älter als die inneren, und denkt sich also die Körner von innen aus fortgebildet. Im Wesentlichen kommt aber seine Meinung mit dem überein, was Fritzsche schon ein Jahr vor ihm öffentlich ausgesprochen hat.

Ob das Stärkmehl sich wahrhaft und unverändert in

kaltem oder heißem Wasser löse oder nicht, darüber läßt sich noch jetzt sehr viel discutiren, aber eben deshalb sehr wenig Gewisses sagen. Wenn man auch Payen darin unbedingt beitreten will, daß das Stärkmehl von heißem Wasser verändert werde, so scheint es doch nicht glaublich, daß es schon durch bloßes Zerreiben mit kaltem Wasser eine Zersetzung erleide, und daß die dabei erfolgende klar zu filtrirende Lösung keine wahre sey. Alle die namentlich von der leichten Fällbarkeit der Jodstärke hergenommenen Gründe für den Mangel einer eigentlichen Löslichkeit des Stärkmehls in Wasser haben nicht die Beweiskraft, welche Payen ihnen zuschreibt; im Gegentheil ist die Streifenbildung, von der Guérin, S. 139, redet, ein weit untrüglicheres Zeichen von wahrhafter Lösung, und, falls die Beobachtung richtig ist, ein Beweis, daß, wie man auch schon früher annahm, kaltes Wasser wenigstens aus Kleister etwas auflöst. Ob aber dieß Aufgelöste ganz unverändertes Stärkmehl sey oder nicht, müssen künftige Beobachtungen entscheiden; ihnen muß man auch die Beantwortung der Frage anheimstellen, ob und wie weit die Körper, welche man mit dem Namen Amidine und Amidin soluble belegt hat, Educte oder Producte des Stärkmehls seyen.

Der Name *Amidone* ist im Grunde ziemlich überflüssig, da er nichts anderes als das reine Stärkmehl bezeichnet, das, selbst nach Payen, in den Stärkmehlkörnern nur mit 0,005 fremdartiger Substanzen gemengt enthalten ist.

2) Ueber das sogenannte Stärkmehlgummi haben wir im Grunde nichts oder sehr wenig Neues gelernt. Denn das es aus dem Stärkmehl durch Rösten und durch Behandlung mit Schwefelsäure (so wie hiedurch auch aus Holz, Leinen, Mimosengummi (Braconnot) u. s. w.) zu gewinnen sey, war längst bekannt; und eben so wußte man auch, daß diese Substanz kein wahres Gummi sey, nämlich mit Salpetersäure keine Schleim-

säure liefere, dagegen durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure in Traubenzucker übergehe. Es bliebe also nur die Darstellung dieses sogenannten Gummi durch Diastase als neu übrig.

3) Was die Darstellung des Stärkmehlzuckers durch gekeimte Gerste betrifft, so diess auch nur eine Bestätigung von Kirchhoff's Erfahrungen (Schweigg. Journ. 1815, Bd. XIV S. 389), und das Neue dabei reducirt sich auf die Isolirung des eigentlich wirkenden Stoffs in der gekeimten Gerste. — Nach verschiedenen in Berlin gemachten Erfahrungen ist es aber mit der Diastase noch eine zweifelhafte Sache.

Biot's *Dextrin* ist von der Liste der einfachen Pflanzensubstanzen ganz auszustreichen. Es ist ein, nach der Dauer der zu seiner Darstellung in's Spiel gesetzten Reaction, veränderliches Gemeng von Stärkmehl, Gummi und Zucker; und man weiss noch nicht einmal welchem der beiden ersten Gemengtheile die ausgezeichnete Wirkung auf das polarisirte Licht eigentlich zukommt. Will man den Namen Dextrin, weil er einmal eingeführt ist, auf das Stärkmehlgummi übertragen, so mag es geschehen, aber vergessen muss man dabei nicht, dass seine Bedeutung dann von der ursprünglichen verschieden ist. Besser wäre es aber diesen Körper mit einem andern Namen zu belegen.

Der Dextrin-Syrup, welchen man gegenwärtig in Frankreich fabrikmässig bereitet, ist eine durch Diastase (mitunter, wie es scheint, heimlicher Weise auch durch Schwefelsäure) bereitete concentrirte Lösung von Stärkmehlgummi und Stärkmehlzucker.

Was endlich die Zusammensetzung der genannten Stoffe betrifft, so haben die neueren Arbeiten für das Gummi nichts geliefert, für den Zucker nur die älteren Angaben bestätigt, und für das Stärkmehl ganz unzuverlässige Resultate gegeben, so dass also in der Tafel

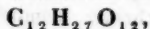
nur die Ergebnisse früherer Untersuchungen anzuführen waren.

124. *Gummi*. Auf die Unzuverlässigkeit der Guérin'schen Analyse ist bereits (XXIX. 55) aufmerksam gemacht, und seitdem ist sie auch von Berzelius (Jahresbericht, No. 13 p. 276) gerügt worden. Dagegen hat sich Guérin neuerdings in den *Ann. de chim. et de phys. T. LIX p. 444* zu vertheidigen gesucht, ohne indess die triftigen Einwürfe gegen die Genauigkeit seiner Arbeiten zu heben.

Nach Berzelius ist das bei 100° C. getrocknete oder an Bleioxyd gebundene Mimosengummi isomer mit dem krystallisirten Rohrzucker; nach Guérin würde das bei 125° getrocknete Gummi isomer seyn mit dem an Bleioxyd gebundenen Rohrzucker.

Jedenfalls enthält das getrocknete Gummi weniger an Wasser oder dessen Elementen als der Milchzucker, aber dennoch liefert es, wie dieser, Schleimsäure bei Behandlung mit Salpetersäure.

125. *Mannazucker*. Er unterscheidet sich wesentlich von dem Rohr-, Trauben- und Milchzucker, daß er mehr Wasserstoff enthält als zur Wasserbildung mit seinem Sauerstoff erforderlich ist. Diefs Resultat, welches den früheren Angaben von Saussure und Prout (XII. 270) widerspricht, ist zuerst von Oppermann (XXIII. 446) gefunden und später von Liebig bestätigt. Oppermann erhielt indess die Zusammensetzung:



während Liebig neuerdings $C_{12}H_{28}O_{12}$ fand. — Die überschüssigen 3 oder 4H können nicht Ursache der Gährungsunfähigkeit des Mannazuckers seyn, denn der Milchzucker, der bekanntlich ebenfalls nicht gährungsfähig ist, enthält Sauerstoff und Wasserstoff im Verhältniß der Wasserbildung.

Von einem Stoffe, den Latour *Grenadin* genannt hat, und den man gewinnt, wenn die Wurzel des Granat-

baums mit Wasser ausgezogen, der zur Syrupconsistenz eingedämpfte Auszug mit Alkohol behandelt, und die alkoholische Flüssigkeit zum Krystallisiren hingestellt wird — haben Boutron-Charlard und Guillemette gezeigt, daß er nichts anderes als Mannazucker sey (*Journ. de Pharm.* 1835. p. 169).

127. *Paraffin*. Bekanntlich eins der Producte der trocknen Destillation des Holzes (Buchenholzes). Seine Zusammensetzung hat zu der der Holzfaser eine sehr einfache Beziehung. Es ist nämlich:

4 At. Paraffin	8C+16H	
4 At. Kohlensäure	4	+80
Holzfaser	<hr/> 12C+16H+80	

Man sollte darnach glauben, es würde sich durch Destillation des Holzes mit Alkalien (Kalk) leichter gewinnen lassen als durch bloße trockne Destillation.

Auf diesem Wege (durch Destillation mit Kalk) ist es wirklich neuerdings von Bussy und Ferrand aus dem Wachse dargestellt (*Journ. de Pharm.* 1834, p. 51), und Ettling hat es unter den Producten der bloßen trocknen Destillation dieses Körpers gefunden (*Ann. d. Pharm.* II. 253). Das Wachs scheint sich indess nicht als eine Verbindung von Paraffin und Kohlensäure darstellen zu lassen, sondern eher als eine von Paraffin und Wasser. (S. Cerin, No. 236.)

Laurent hat es auch durch trockne Destillation eines aus England herstammenden bituminösen Schiefers bekommen (*Ann. de chim. et de phys.* T. LIV p. 392); doch giebt er den Schmelzpunkt des so gewonnenen Paraffins zu 33° C. an, während Reichenbach und Ettling denselben auf 43° $\frac{1}{4}$ setzen, Bussy und Ferrand auf 52° C., Ettling den Erstarrungspunkt ebenfalls auf 52° C.

128. *Wachsöl*. Siehe beim Cerin, No. 236.

130. *Cetën*. Ein von Dumas und Peligot durch

Destillation des Aethals mit glasiger oder wasserfreier Phosphorsäure dargestellter flüssiger Kohlenwasserstoff, von gleicher Zusammensetzung, aber (in Dampfgestalt) vierfacher Dichte wie das ölbildende Gas (Aetherin). Es wird von ihnen als das Radical der Klasse von Verbindungen angesehen, die aus dem Wallrath entspringen.

Durch das Ceten ist die Reihe der mit dem Aetherin isomeren und ihrer Dichtigkeit nach entweder erfahrungsmäßig oder vermuthungsweise bestimmten Kohlenwasserstoff zu folgender angewachsen:

Methylen C_2H_4	Dichte = 0,47019
Aetherin C_4H_8	- = 0,47019 × 2
Faraday's Quadricarburet C_8H_{16}	- = 0,47019 × 4
? $C_{16}H_{32}$	- = 0,47019 × 8
Ceten $C_{12}H_{24}$	- = 0,47019 × 16

Die Lücke in dieser Reihe wird vielleicht vom Paraffin, Rosenöl-Stearopten, oder Wachsöl eingenommen, die ebenfalls die Zusammensetzung des Aetherins haben, ihrer Dichte nach aber noch nicht bestimmt sind.

131. *Aethal*, eins der Producte des Wallraths, der Alkohol des Cetens, gleich 1 Ceten + 2 Wasser.

134. *Wallrath*, ist nach Dumas:

1 At. Oleinsäure	35C + 60H + 2½O
1 At. Margarinsäure	35 + 67 + 3
3 At. Ceten	96 192
3 At. Wasser	6 3
	<hr/>
	166C + 325H + 8½O.

Die beiden Säuren wären also im Wallrath mit einem Ceten-Aether (1 Ceten + 1 Wasser) verbunden. Die ausführliche Untersuchung über alle diese Verbindungen steht noch zu erwarten.

(Schluss mit nächstem.)

II. Ueber das von Faraday angenommene Schwefelantimon und Antimonoxyd; von J. J. Berzelius.

(Aus dessen Jahresbericht, No. 15. S. 145 d. Originals.)

Faraday hat angegeben ¹⁾, daß wenn Schwefelmetall noch mit Antimonmetall zusammengeschmolzen wird, ein neues Schwefelantimon entstehe, welches sich im geschmolzenen Zustande von dem gewöhnlichen Schwefelantimon unterscheide. Nach einigen vorläufigen Versuchen besteht dieses Schwefelantimon aus SbS oder einem Atome von jedem Elemente. Wenn dieses Schwefelmetall in Salzsäure aufgelöst wird, so entwickelt sich Schwefelwasserstoffgas, und es scheidet sich zwar etwas Antimon ab, allein dennoch hat man in der Auflösung eine Verbindung mit Chlor SbCl, die, mit kohlensaurem Alkali zersetzt, ein neues Oxyd Sb giebt. Die Einmischung dieses in das gewöhnliche Oxyd soll Veranlassung gegeben haben zu den abweichenden Angaben über dessen Zusammensetzung, so wie zu der Erscheinung, daß geschmolzenes Antimonoxyd durch die voltasche Säule nur bis zu einem gewissen Grade zersetzt wird, nur so lange bis das neue Oxyd reducirt worden ist.

Faraday scheint von der Richtigkeit dieser Angabe überzeugt zu seyn, fügt indess hinzu, daß er die Zusammensetzung dieses Oxyds nicht durch eine Analyse bestätigt habe, da er dadurch den Gang seiner Hauptuntersuchung unterbrochen haben würde.

Diese sowohl an sich als rücksichtlich ihres Einflusses auf Faraday's elektrochemische Ansichten wichtigen Angaben schienen mir einer näheren Prüfung zu ver-

1) Annal. Bd. XXXIII S. 314.

dienen. Ich habe daher den angeführten Faraday'schen Versuch über die drei neuen Verbindungen des Antimons mit Schwefel, Chlor und Sauerstoff wiederholt, und dabei gefunden, daß wenn auch dieselben möglicherweise existiren, sie sich doch keineswegs auf die von Faraday angegebene Weise darstellen lassen, und folglich noch erst zu entdecken sind.

Folgendes ist das Wesentliche meines Prüfungsversuchs. Ich vermischte Schwefelantimon ganz genau und vollkommen mit Antimonmetall in dem Verhältniß, daß daraus durch Zusammenschmelzen die Verbindung $\text{Sb} + \text{S}$ entstehen mußte. Das Gemeng wurde in eine Gläseröhre geschüttet, diese oben zu einem Haarröhrchen ausgezogen, die Luft durch Erhitzung ausgetrieben und dann zugeschmolzen. Hierauf wurde die Gläseröhre in eine Kapelle gestellt, mit Sand umgeben, zur vollen Rothgluth erhitzt, und sodann äußerst langsam mit der Sandkapelle erkalten gelassen. Als die Masse herausgenommen wurde, fand sich am Boden ein Regulus, welcher 63 Procent vom zugesetzten Antimon betrug, nachdem er durch Kochen mit etwas Salzsäure vom anhängenden Schwefelantimon befreit worden war.

Derselbe hatte alle Eigenschaften des reinen Antimons. Zu Pulver gerieben und mit Salzsäure gekocht, gab er indess noch etwas Schwefelwasserstoffgas und trat etwas Antimon an die Säure ab. Das ausgekochte Pulver hatte auf diese Weise $6\frac{1}{2}$ Procent verloren.

Aus dem eben Angeführten ist klar, daß das erhaltene Schwefelantimon, obwohl es mehr Antimon als zuvor enthielt, nicht die von Faraday vermuthete Verbindung war. Allein es hatte im Bruch auch nicht das Ansehen eines reinen Schwefelantimons. Das Oberste hatte dieselbe strahlige Krystallisation, wie das gewöhnliche Schwefelantimon, und einige größere Strahlen waren bis zur Oberfläche des Regulus herangeschossen, wo sie von einer unregelmäßig krystallisirten Masse von hellerer

Farbe umgeben waren. Das Oberste und das Unterste des so gebildeten Antimons wurde analysirt, jedes für sich, und zwar so, daß ein gewogenes Stück ganz in Salzsäure gelegt und damit im Wasserbade digerirt wurde. Die Lösung ging rasch vor sich. Von dem unteren Stücke fielen nach einander Krystalle ab, auf welche die Säure nicht wirkte. Dasselbe geschah auch wohl bei dem oberen, allein sie waren kleiner und an Menge geringer. Das Unge- löste wohl ausgekocht und ausgewaschen machte von der unteren 15 und von der oberen 10 Proc. Es ergab sich als reines metallisches Antimon, angeschossen in federähnlichen Krystallen, und zeigte dadurch die interessante Erscheinung, daß das Schwefelantimon bei einer höheren Temperatur $13\frac{1}{4}$ Procent metallisches Antimon auflösen kann, welches, wenn die Lösung hinreichend langsam erkaltet, aus dem noch flüssigen Schwefelantimon, ehe noch dieses krystallisirt, anschießt. Bei einer raschen Erkaltung ge- steht die ganze Lösung, und die Masse sieht dann gleich- artig im Bruche aus.

Aus dem Angeführten ist ganz klar, daß die Salz- säure nichts als das gewöhnliche Antimonchlorid aufnimmt. Ich habe dessen Verhalten jedoch weiter im Detail un- tersucht, und dadurch gefunden, daß auf diese Weise weder mit Wasser, noch mit Alkali irgend ein ander- er Oxydationsgrad aus der Lösung abgeschieden wer- den kann.

Der von Faraday angeführte Versuch, daß ge- schmolzenes Antimonoxyd von der voltaschen Säule zer- setzt wird, beweist also mehr als deutlich, daß der von ihm aufgestellte Satz, daß dasselbe Quantum Elektrizität immer gleiche chemische Aequivalente abscheide, nur so lange Stich hält, als der Vergleich zwischen Verbindun- gen von proportionaler Zusammensetzung geschieht.

Was die Ursache der Erscheinung betrifft, daß die Zersetzung des Antimonoxys allmählig schwächer wird und bald ganz aufhört, so hat Faraday dabei überse-

hen, daß das Oxyd von der Elektricität zersetzt wird in Metall am Minus-Leiter und in antimoniger Säure am Plus-Leiter, welcher dann bald von einem festen Körper umgeben wird, auf den die Elektricität nicht weiter einzuwirken vermag.

III. *Notiz über ein neues Kupfersalz;* *von F. Wöhler.*

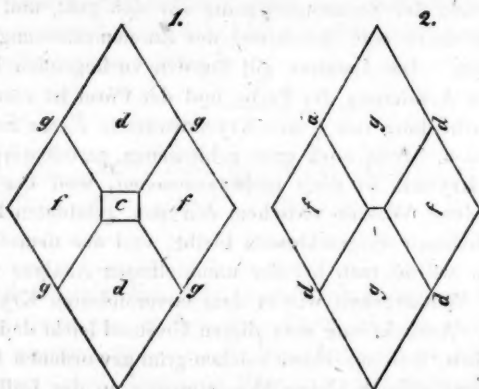
Ich habe gefunden, daß das neutrale essigsaure Kupferoxyd noch eine andere Proportion Wasser, als es in dem gewöhnlichen krystallisirten Grünspan enthält, aufnehmen kann. Das neue Salz ist in mehrfacher Hinsicht interessant. Es bildet sehr schöne, große, durchsichtige Krystalle von derselben *blauen* Farbe wie der Kupfervitriol, unterscheidet sich also schon dadurch auf eine auffallende Weise von dem gewöhnlichen neutralen Grünspan. Erwärmt man einen Krystall bis zu ungefähr 30° bis 35° C., so wird er, ohne seine äußere Form zu verändern, plötzlich undurchsichtig und *grün*, wie Grünspan, und läßt sich durch gelinden Druck zu einer Masse zerdrücken, die aus kleinen Krystallen von gewöhnlichem Grünspan besteht. Am auffallendsten sieht man diese Umänderung, wenn man das Salz in heißes Wasser wirft; indessen je langsamer man einen Krystall erwärmt, um so größer und deutlicher werden die Grünspan-Individuen, in die er sich umändert. Die Erscheinung sieht vollkommen so aus, wie die bekannten, ohne Veränderung der Zusammensetzung vor sich gehenden Form-Veränderungen, welche man beim schwefelsauren Zinkoxyd, der schwefelsauren Talkerde etc. beobachtet hat, und gerade darum scheint mir dieses Kupfersalz einiger Beachtung werth zu seyn; denn es zeigt, daß man bei Erschei-

nungen der Art aufmerksam beobachten und unterscheiden muß die Fälle, wo die Form-Veränderung ohne Aenderung der Zusammensetzung vor sich geht, und die, wo sie durch eine Aenderung der Zusammensetzung bedingt ist. Das Letztere gilt für den vorliegenden Fall. Mit der Aenderung der Farbe und der Form ist nämlich die Abscheidung von $\frac{4}{3}$ des Krystallwassers dieses Salzes verbunden. Dem noch ganz gebliebenen, pseudomorphisirten Krystall ist dieß nicht anzusehen, weil das abgeschiedene Wasser zwischen den neu gebildeten Krystallindividuen eingeschlossen bleibt, und aus demselben Grunde würde man bei der unmittelbaren Analyse denselben Wassergehalt wie in dem unveränderten Krystall finden. Auch könnte man diesen Umstand leicht dadurch übersehen, daß aus einem solchen grün gewordenen Krystall diese an sich kleine Wassermenge an der Luft allmählig abdunstet. Aber man braucht ihn nur zu zerdrücken, um zu finden, daß das Aggregat von kleinen Krystallen, woraus er nun besteht, mit Wasser imprägnirt ist; zerdrückt man ihn zwischen Löschpapier, so wird dieses durch mehrere Lagen hindurch naß.

Die Quantität von Wasser, welche das blaue Salz bei seiner Umwandlung in das grüne abscheidet, beträgt 26,48 Procent. Dieß ist vier Mal so viel als das zurückbleibende grüne Salz, das heißt der gewöhnliche krystallisirte Grünspan, noch enthält. Das blaue Salz enthält also 33,11 Procent oder 5 Atome Wasser. Man erhält es ganz einfach auf die Art, daß man in der Wärme, aber nicht bei Siedhitze, Grünspan in Wasser auflöst, welches mit Essigsäure sauer gemacht ist, und die Auflösung zum Krystallisiren hinstellt.

Die blauen Krystalle, welche Hr. Prof. Wöhler mir zur Bestimmung überschickte, sind 1- und 1axig,

und haben die in den Fig. 1 und 2 dargestellte Form, von denen Fig. 1 eine horizontale, Fig. 2 eine verticale



Projection ist. Die Flächen *d*, *f*, *g* sind die Flächen von drei geschobenen 4seitigen Prismen, die die dreierlei Kanten eines und desselben Rhombenocäders abstumpfen, *c* ist die gerade angesetzte Endfläche. Die Neigung

von <i>g</i>	gegen <i>g</i>	beträgt	115° 30'
- <i>d</i>	- <i>g</i>	-	105 30
- <i>d</i>	- <i>d</i>	-	119 54 (über <i>c</i>)
- <i>d</i>	- <i>c</i>	-	159 57

Die Flächen sind sehr glatt und glänzend, und eignen sich zu sehr genauen Messungen. Von den übersandten Krystallen hatten sich indessen schon die kleineren zersetzt, nur die größeren waren unzersetzt geblieben, aber auch nur stellenweise. Die Krystalle sind aber nach den Flächen des verticalen Prismas *g* spaltbar, die Spaltungsflächen sind sehr glattflächig, daher ich diese auch zur Messung benutzt habe. Nach den zwei ersten Winkeln ist der dritte berechnet, aber auch dieser wurde gemessen und mit der Rechnung übereinstimmend gefunden.

Die Form des gewöhnlichen Grünsplans ist 2- und 1gliedrig, und von Brooke (*Ann. of phil. Vol. VI p. 39*) beschrieben.

G. Rose.

IV. Ueber Erhebungsscratere und Vulcane; von Leopold v. Buch.

(Gelesen in der K. Academie zu Berlin am 26. März 1835.)

Die kleine Herbstreise, welche ich im vorigen Jahre, 1834, mit Hrn. Link und Hrn. Elie de Beaumont, später auch mit Hrn. Dufresnoy nach Neapel und Sicilien unternommen habe, ist für uns nicht ohne Frucht für die nähere Bestimmung einiger Verhältnisse über Erhebungsscratere gewesen, welche ich vor siebzehn Jahren in der Academie und in meinem Buche über die canarischen Inseln vorgetragen habe. *Vulcane* nämlich sind fortdauernde Essen, Verbindungsanäle des Innern mit der Atmosphäre, welche Eruptionerscheinungen aus kleinen, nur einmal wirkenden Crateren um sich verbreiten. *Erhebungsscratere* dagegen sind die Reste einer grossen Kraftäufserung aus dem Innern, die ganze Quadratmeilen grosse Inseln auf ansehnliche Höhe erheben kann und erhoben hat. Es sind kegelförmige und sehr ausgedehnte Umgebungen, mit Schichten, die scheinbar söhlig im Innern, von allen Seiten nach Aufsen hin mantelförmig abfallen. Von diesen Umgebungen geben gar keine Eruptionerscheinungen aus; es ist durch sie kein Verbindungsanal mit dem Innern eröffnet, und nur selten findet man noch in der Nachbarschaft oder im Innern eines solchen Craters Spuren von noch wirkender vulcanischer Thätigkeit. Dieser Unterschied ist, wie es mir scheint, mehr eine Beobachtung als eine Hypothese. Es ist die Trennung von Erscheinungen, deren Ursachen, ohne solche Sichtung nicht erkannt, nicht einmal erforscht werden kann.

Dafs aus der Mitte eines solchen, nicht fortdauernd, sondern nur für kurze Zeitperiode wirkenden, Erhebungs-

craters sich ein neuer Kegel erhebe, gewöhnlich von Trachyt, welcher zum dauernden Vulcan wird, und nun seine Eruptionerscheinungen in einem weiten Kreise cirkelförmig umher verbreitet, ist eine Erfahrung, welche vor anderen deutlich und überzeugend am Pic von Teneriffa hervortritt.

Da aber in vielen anderen Vulkanen geschmolzene Substanzen, welche als Lavaströme ablaufen, bis zum Rande des vulcanischen Craters erhoben werden, so hat man geglaubt, es sey in der Natur der Sache gegründet, dafs ein solcher Berg durch erhobene und wieder erstarrte Lava sich allmählig erheben müsse, dafs also der Vesuv, selbst auch der Aetna und viele ähnliche Berge im Laufe einer sehr langen Zeit allmählig von der unteren Fläche ihre gegenwärtige Höhe erreicht haben; und die Gewissheit, dafs vulcanische Kegel auf solche Art sich erhoben haben müssen, hat einige Geognosten verleitet, von den Umgebungen der Erhebungscratere ein ähnliches allmähliges Erheben durch Anwachsen zu vermuthen und zu behaupten, ungeachtet Lavaströme bei Erhebungscrateren gar nicht vorkommen.

Unsere Reise hat uns den vollständigen Beweis in die Hände geliefert, dafs *niemals ein vulcanischer Kegel durch aufbauende Lavaströme hervorgebracht werden kann*, dafs seine Höhe sich nur allein durch das plötzliche Erheben fester Massen vermehrt, und dafs der ganze Kegel selbst, der *Aetna* wie der *Vesuv*, *Volcano* wie *Stromboli*, ihre erste Erhebung durch plötzliches Hervortreten über die Fläche erhalten haben.

Den vorzüglichsten Beweis dieser wichtigen Thatfache, den ich schlagend nennen möchte, weil er unmittelbar die Sache angreift und so wenig Bedenklichkeiten zuläfst, verdanken wir der rastlosen Beobachtungs-Thätigkeit des Hrn. Elie de Beaumont.

Er hat durch sorgfältiges Messen der mittleren Neigung von etwa dreissig Lavaströmen rund um den Aetna,

von einer großen Menge anderer am Vesuv gefunden, daß ein Strom, dessen Neigung 6 Grad beträgt oder wohl gar übersteigt, gar keine zusammenhängende Masse bildet; er fällt so schnell, daß er zu unbedeutender, nur zu wenige Fuß hoher Stärke anwachsen kann. Nur dann erst, wenn die Neigung 3 Grad oder weniger als 3 Grad beträgt, kann die Masse sich verbreiten und sich zu einer merklichen Höhe ansammeln. Da nun das letzte Drittheil des Aetna sich mit 29 bis 32 Grad erhebt, so ist klar, daß, wenn auch ein Lavastrom aus dem großen Crater ablaufe, welches nur sehr selten geschieht, er dennoch auf die Vermehrung der Masse, ja sogar auf seine äußere Form von ganz verschwindendem Einflusse seyn würde. Selbst im Grunde des *Val di Bove*, einer großen Einstürzung am Abhange des Vulcans, ist die Neigung der Ströme noch 8 bis 9 Grad, und daher ihre Höhe so wenig bedeutend, daß man ihren Lauf nicht durch dammartiges Fortziehen, sondern durch ihre Schwärze erkennt. — Auch ist noch jetzt die Form des Aetna ganz regelmäsig, von allen Seiten her mit gleichförmig fortgehender Umrisslinie ansteigend, so daß die ganze Form, der ganze ungeheure Coloss immer noch wie aus einem Gusse zu seyn scheint. Die vielen, fast unzählbaren Ausbruchskegel am Abhang und am Fusse umher, stehen nur wie leichte Warzen darauf; und die Ströme, welche von ihnen ablaufen, verschwinden in geringer Entfernung so durchaus, daß man es nothwendig sogleich als ganz widersinnig erkennen muß, wenn man ihnen nur den geringsten Einfluß auf die Aenderung dieser Form zuschreiben wollte.

Von allen Beaumont'schen Bestimmungen mögen uns einige von bekannteren Lavenströmen die Richtigkeit seines gefundenen Resultats erweisen: Der große Lavenstrom, welcher 1669 viele Orte zerstörte und an Catania's Mauern vorbei das Meer erreichte, bricht am Fusse der Monti Rossi hervor, mit einer Neigung von 2° 58',

und mit dieser geht er ostwärts vom Monte Pilieri vorüber. Da, wo der Weg von Nicolosi nach Torre di Grifo über diesen Strom hinweggeht, ist seine mittlere Neigung nach der Quelle hinauf $3^{\circ} 45'$, nach dem Meer herunter $2^{\circ} 34'$. Nahe bei Catania, wo der Strom gar sehr an Breite abnimmt, ist seine Neigung 5 bis 6 Grad, welche aber bald, gegen das Meer hin, sich wieder vermindert. Die mittlere Neigung dieses so schnell geflossenen Stromes liegt daher doch nur zwischen 2 und 3 Grad. Das untere Stück des Lavenstromes, der 1832 die Stadt Bronte bedrohte, hat eine Neigung von $1^{\circ} 51'$, und hat dennoch für den Anblick einen sehr sichtbaren Abhang. Die wenig hohen Lavenströme, welche aus der Region der Wälder bei Zaffarana sehr steil herabstürzen, haben eine mittlere Neigung von $6^{\circ} 23'$. Vom Fufse gegen *Aci Reale*, wo sie hohe Dämme bilden, ist ihre Neigung $2^{\circ} 13'$. Die sehr geneigten und zerrissenen Lavenströme zwischen *Randazza* und *Lingua grossa* wechseln zwischen 4° und $4\frac{1}{2}^{\circ}$.

Ein Strom, der von *piano arenoso* unter dem Gipfel des Aetna in das steile Val del Bove herabstürzt, hat 24° Neigung; er hat aber auch seinen Weg nur durch einen schmalen Zug von ganz unzusammenhängenden Schlacken bezeichnet, eben so wie alle übrigen Ströme, die von dieser Höhe und mit solcher Neigung herabkommen.

Nicht anders ist es am Vesuv. Der breite Lavenstrom, den man, von unten her, überschreitet, ehe man den Hügel des Eremiten erreicht hat, kommt von oben mit einer Neigung von 3° . Die Ströme von 1804 und 1822, welche bei dem Hügel der Camaldulenser von Torre del Anunziata vorbeilaufen, haben nicht völlig 3° Abhang. Dagegen erhebt sich der letzte Kegel des Vesuvs unter einem Winkel von 28° bis 30° . Gar oft, und viel häufiger als bei anderen Vulcanen, fliessen Ströme an diesem steilen Abhang herunter. Man sucht sie auf,

um auf ihnen den Gipfel zu erreichen. Aber nie sieht man ihre Mächtigkeit bedeutend ansteigen; sie wird kaum irgendwo mehr als vier Fufs erreichen, und ihre Masse ist, wie ein Strahl am Abhang herunter, wenn sie oben den Craterrand erreicht haben. Sie bohren sich schnell einen tiefen und engen Schlund in die lockeren Massen, und können nun durchaus gar nicht mehr in der Breite sich ausdehnen. So sahen wir es selbst, Hr. v. Humboldt, Gay-Lussac und ich, am 12. August 1805. Wir standen Abends um 9 Uhr auf dem Balcon des Zimmers, den Vesuv im Gesicht. Plötzlich schofs eine Feuerlinie wie ein Blitz vom Gipfel bis zum Fufs, und blieb nun als ein Feuerfaden am Berge geheftet. Wir fuhren schnell in einem Boote nach Torre del Greco; aber der Strom hatte schon die grofse Strafse gesperrt. Nach solchen Anblick und nach solcher Erfahrung bedarf man schon keiner anderen Gründe mehr, um sich zu überzeugen, dafs mantelförmige, oder auch nur über einen sehr breiten Raum sich ausdehnende Massen am steilen Abhange keine Lavenströme seyn können, und Hrn. Elie de Beaumont's Beobachtung erhebt solchen Schlufs zur Gewissheit.

Mögen auch die Schichten, aus welchen Vesuv und Somma, Aetna und Stromboli bestehen, fliefsend aus dem Innern der Erde hervorgedrungen seyn: so wie wir sie jetzt finden, als Umgebungen eines schnell aufsteigenden Kegels, können sie ursprünglich sich nicht gebildet haben, sondern müssen ihre jetzige Form einer neuen, auf sie wirkenden Ursache, der Erhebung um eine Axe her verdanken, welche nach der Erhebung als Crater sich öffnet.

Es ist wirklich ganz sonderbar und auffallend, dafs man dieses nicht gleich bei dem ersten Anblick unseres jetzigen Vesuvs eingesehen hat. Zwar macht schon Hamilton (*Campi phlegrei*, p. 63) die sehr gegründete Bemerkung, dafs wahrscheinlich dieser Vulcan sich erst

bei dem frühesten aller bekannten Ausbrüche, bei dem, welcher Herculenum und Pompeji zerstörte, gebildet haben möchte, weil der sehr genaue Strabo eine Beschreibung des Berges giebt, welche mit seiner gegenwärtigen Form, oder so wie er bei allen Ausbrüchen gewesen ist, gar nicht zusammenstimmt. Er sagt: *dempto vertice, qui magna sui parte planus, totus sterilis est. Geog. lib. V*, welches man auf einen steil und spitz in die Höhe gehenden Kegel, wie unser Vesuv ist, wohl nicht anwenden kann; Strabo würde gewiss nicht unterlassen haben, des doppelten Berges zu erwähnen; Spartakus würde nicht aus Wahl ein Lager für zehntausend Gladiatoren in dem wenig ausgedehnten Crater des steilen Vesuvs aufgeschlagen, Plinius würde nicht vergessen haben einen dem Stromboli so ähnlichen Berg, als der jetzige vesuvische Kegel ist, in seiner Liste der Vulcane aufzuführen, wäre er schon gebildet gewesen. Allein Hamilton hat doch noch die Meinung, dieser Kegel habe sich erst nach und nach durch fortgesetzte Ausbrüche von Asche und Laven erhoben. Im Gegentheil seine Höhe hat sich fortdauernd vermindert, und wird auch noch fortwährend abnehmen. Es ist ganz wahrscheinlich, daß der Vesuv durch diese Erhebung im Innern des Sommacraters oder im Innern von Strabo's Vesuv erst zum wahren Vulcan geworden ist; oder daß erst seitdem eine dauernde Verbindung mit der Atmosphäre sich eröffnet habe. Denn die Somma selbst hat so sehr alle Eigenschaften eines Erhebungscraters, daß man sie als ein Muster dieser vulcanischen Form aufstellen könnte, und nichts ist an diesem Berge sichtbar, was ihn einem wirklichen Vulcan gleichstellen könnte, oder was einem wirklichen Lavenstrom ähnlich wäre. Nicht allein sind die Schichten von Leucitophyr, aus welchen sie besteht, über einen großen Theil des Umfanges, wie man ihn jetzt sieht, ausgedehnt, sondern sie neigen sich auch nach Aufsen hin, mit Winkeln zwischen 20 und 30 Grad, ohne doch an ihrer oft ziemlich be-

deutenden Mächtigkeit abzunehmen, welches dem Fließen von Lavenströmen mit dieser Neigung durchaus entgegen ist. Noch mehr und noch auffallender wird aber die Erhebung des ganzen mächtigen Berges in seiner völligen Ausdehnung durch die Lagerung des neapolitanischen Tuffes erwiesen, wie er sich rund umher den Abhängen des Berges anlegt. — Es ist die weisse, lockere, größtentheils von schwimmenden Bimsteinen gebildete Gebirgsart, welche sich über die ganze Fläche zwischen dem apenninischen Gebirge und dem Meere hinzieht. Man findet sie von *Capua* bis zu den Bergen von *Sorrent*, von *Nola* bis über *Neapel* heraus, fast überall in sühligen, dick auf einander liegenden Schichten, durch welche auch die Oberfläche zur völligen wassergleichen Ebene wird. Ohne Unterbrechung nähern sich diese weissen Schichten der Somma; sobald sie ihren Fuß erreicht haben, steigen sie sogleich daran in die Höhe, und gehen, mit starker Neigung, an dem Abhang herauf. Aber in einem bestimmten Niveau, welches rund um den Berg völlig dasselbe bleibt, hören sie auf, und nun erheben sich daraus mit stärkerer Neigung bis zum Gipfel die schwarzen Leucitophyrschichten der Sommwände. Durch den kleinen Absatz, welcher aus diesem kleinen Unterschiede der Neigung von Tuff- und Leucitophyrschichten entsteht, wird die Gränze, wo der Tuff rund am Berge aufhört, in der Ansicht aus der Ferne gar deutlich sichtbar, und bei dem herrlichen Anblicke des Vulcans und seiner Umgebung aus der Mitte der Stadt Neapel selbst beschäftigt es auf eine sehr erfreuliche Art, wie auch diese, für die Geschichte des Ganzen so höchst wichtigen Verhältnisse auf eine eben so klare als malerische Weise hervortreten. — Die Höhe dieses Ansteigens beträgt etwa 1900 Fuß über das Meer, sowohl am Abhang gegen Ottajano und Somma, als auch über Pompeji und Torre del Greco. Ihre Gränze ist der langgedehnte Hügel, auf welchem das Haus des bekannten Eremiten gebaut ist. Dann er-

hebt sich der Gipfel der Somma ohne Tuff noch 1500 Fufs höher. In der ganzen Ebene von Neapel steigen die söhligcn Tuffschichten nur einmal, bei den Camaldulensern von Pouzzol, bis 1419 Fufs, und nur auf einer sehr beschränkten Umgebung. Ihre gewöhnliche Höhe in der Ebene nach Capua hin übersteigt nirgends 800 Fufs über das Meer; und das ist nicht die Hälfte der Höhe, bis zu welcher sie sich an der Somma heraufheben. Sie sind daher am Vulcan nicht mehr in ihrer ursprünglichen Lage, sondern wirklich rund um eine Axe her, welche die des Craters selbst ist, erhoben worden; und die Sommaschichten steigen aus dieser Tuffumgebung hervor, als sey es der Kelch, welchen die gereifte Frucht zersprengt, zur Seite wirft und darüber hinaus sich verbreitet.

Man führt es gewöhnlich nicht an, daß die weissen Bimsteintuffschichten nicht blofs auf der Seite gegen das Apenninengebirge, oder gegen S. Anastasia, Somma und Ottajano, sondern auch gegen das Meer hin den ganzen Berg umgeben, ja vielen Beobachtern mag es entgehen, daß der Hügel des Eremiten, der vom Wege durchschnitten wird, zu der allgemeinen Bedeckung der Ebene von Neapel, aber gar nicht zu vesuvischen Gebirgsarten gehöre. Man überzeugt sich doch davon sehr leicht durch ihren unmittelbaren Zusammenhang mit den unteren Schichten am Fusse des Berges. Eben so wenig lassen sich Zweifel erheben, daß in vielen Schluchten über Torre del Greco noch eben diese Schichten sich zeigen, oder daß die Producte, welche sich am Fusse des Camaldulenserhügels von Annunziata finden, auch noch diesen Gesteinen zukommen. Als wir, Hr. Linck und ich, am 21. October 1834 von der am 8. August ausgebrochenen Lava nach Bosco tre case herabstiegen, sahen wir auch auf dieser Seite mächtige weisse Tuffschichten hervorkommen, fast unmittelbar über das, am Fusse liegende Pompeji. Da erschien es einleuchtend, daß von solchen Schich-

Schichten die Bimsteine losgerissen seyn müssen, welche Pompeji bedecken, und welche, bisher so unerklärlich, dort mit vesuvischen Leucitophyren vermenget liegen. Leucitgesteine und Bimsteine vereinigen sich nicht. Die letzteren entstehen durch Vermittlung des Obsidians aus dem Trachyt. Beides sind aber Gesteine, welche am Vesuv durchaus gar nicht vorkommen; auch hat man noch niemals gesehen, daß der Vesuv auch nur das kleinste Stück Bimstein sollte ausgeworfen haben. Daher blieben die Bimsteine in Pompeji ein Räthsel. Wenn sie aber, wie es nun fast gewiß ist, von solchen Schichten losgerissen sind, denen ähnlich wie wir sie über Boscore Case anstehen sehen, so geht daraus sehr wahrscheinlich hervor, daß der Vesuv, als er aus der Mitte des Craters der Somma-zum dauernden Vulcan hervorstieg, auf der Seite gegen das Meer nicht bloß die obere Sommaumgebung, sondern auch noch einen ansehnlichen Theil der oberen Tuffschichten umherschleuderte, um sich den Platz für seine eigenen Schichten zu öffnen; und dann wird auch aus diesen Erscheinungen Strabo's Beschreibung, als der Wahrheit gemäß, vollkommen gerechtfertigt, und somit höchst wichtig für die Geschichte aller Vulcane überhaupt.

Der neapolitanische Bimsteintuff ist nicht ein unmittelbares Erzeugniß vulcanischer Ausbrüche, sondern es ist eine Tertiäirformation, so gut wie der Kalkstein von Syracus und Palermo. Er ist im Meere gebildet, und durch das Meer gleichmäßig über die Fläche vertheilt worden. Seit Hamilton's Zeiten hat schon Niemand daran gezweifelt; allein man vergißt es doch gar zu häufig wieder, wenn man einzelne Ausbrucherscheinungen der neapolitanischen Gegend beschreibt, und will ihn von solchen besonderen Ausbrüchen ableiten. Allein es giebt fast keine Gegend, die von diesem Tuff bedeckt ist, in welcher nicht zugleich Meeresproducte in den Schichten vorkämen; und diese finden sich von solcher Schönheit

und Vollständigkeit, und mit so gut erhaltenen Schalen, daß man unmöglich glauben kann, sie wären in irgend einem Zeitpunkt den wilden Bewegungen vulcanischer Ausbrüche ausgesetzt gewesen. Die neapolitanischen Sammlungen, vorzüglich die der Academie, die von Monticelli und die Sammlung des Dr. Leopold Pilla enthalten vortreffliche Stücke dieser Art von verschiedenen Orten; andere sind, wenn gleich sehr schlecht, doch deutlich genug, von vielen anderen Orten in Hamilton's Werk abgebildet. Von letzterem sieht man auf der 45. Tafel eine große schöne Auster mitten im Tuff aus einem Steinbruch bei *Bajae*; eine ähnliche Auster besitzt Hr. Pilla im Tuff des *Posilip*, da wo die neue Strasse den Hügel durchschnitten hat. Aus einem Bruch an der Spitze des *Posilip* hat Hamilton eine ganze Sammlung von Cerithien abbilden lassen, wahrscheinlich von *Cerithium vulgatum*, wie sie noch bei Ischia und am Faro di Messina gar häufig vorkommen. Die 47. Platte ist ganz allein der Abbildung eines solchen Conglomerates von Cerithien bestimmt, welches im Tuff der bekannten fossilienreichen Fosse grande unter dem Eremiten an der Somma gefunden wurde. Fig. 6 Taf. 42 giebt die Abbildung einer Sammlung von Pectanculusschalen aus einem Tuffbruch unter Capo di Monte; ähnliche Pectunculus von der Somma verwahrt Monticelli in seiner Sammlung. Hr. Pilla hat im Tuff über dem Orte Somma einen kleinen Echinoneus in ziemlicher Menge entdeckt, welcher dem von Goldfuss Taf. 42 Fig. 9 abgebildeten Echinoneus subglobosus sehr ähnlich ist, den ich auch bei Siracus im Kalkstein wiedergefunden habe. Ferner sieht man bei Hrn. Pilla *Cardium edule* von der Somma. Diese Thatfachen scheinen vollkommen hinreichend zu beweisen, daß alle Tuffschichten von keinem Vulcan unmittelbar ausgeworfen, sondern *daß sie eine marinsche Formation*, dem Tertiäirkalkstein ähnlich, sind, daß

sie aber deshalb sich gleichmäfsig über die ganze Fläche vertheilten.

Da die Somma die Tuffschichten durchbricht und erhebt, so kann sie natürlich als Berg vor der Bildung des Tuffs nicht vorhanden gewesen seyn. Doch war deshalb die vulcanische Thätigkeit in dieser Gegend nicht ganz ohne sichtbare Wirkungen. Es ist auffallend und höchst bemerkenswerth, dafs der Tuff des Eremitenhügels, und so auch die Schichten in den Thälern Fosse grande und Fosse della Vetrana zwischen den Bimsteinen gar viele Leucitophyrböcke und Stücke enthalten. Im Tuff bei Neapel ist davon keine Spur. Es wäre wichtig zu wissen in welcher Entfernung vom Berge sie nicht mehr gesehen werden; allein solche Untersuchungen sind noch nie angestellt worden. — Diese Stücke müssen daher wohl den Schichten gehören, welche anfangs im Meere von den vulcanischen Kräften über die Fläche verbreitet worden sind, und welche später als Wände des Erhebungscraters erhoben wurden. Allein mit ihnen finden sich, ebenfalls vom Tuff eingeschlossen und umwickelt, die Dolomitmassen und andere Gesteine älterer Formationen, welche die grofse Menge der herrlichsten Krystalle enthalten, durch die der Vesuv vor allen anderen Bergen der Welt bei den Mineraliensammlern berühmt geworden ist. Man hat berechnet, dafs von allen bekannten Arten der Mineralogie mehr als die Hälfte sich an den Abhängen des Vesus finde, und bei weitem die meisten gehören zu den im Tuff sich findenden Stücken. Man nennt sie ganz gewöhnlich *Auswürflinge des Vesus*; — und wenn man auch noch kein Beispiel hat, dafs jemals solche Massen vom Vulcan ausgeworfen worden wären, so glaubt man dennoch, das müsse in früheren Zeiten geschehen seyn. — Wie irrig, ja völlig widersinnig eine solche Ansicht sey, ist einleuchtend, wenn man sich erinnert, dafs der einschließende Tuff in der Formation identisch mit dem von Capua und

von Neapel ist, und daß er vor der Erhebung der Somma sich verbreitet hat. Die unwickelten Stücke mußten also lange vorher in dieser Gegend gewesen seyn, ehe von Somma, daher noch weniger vom Vesuv die Rede seyn konnte. Und somit können sie keine Auswürflinge des Vesuys, auch nicht einmal der Somma seyn. Sie sind wahrscheinlich die Erzeugnisse einer submarinischen, tief im Innern verborgenen vulcanischen Wirkung gewesen; und dafür spricht auch ihre große Analogie mit den Krystallen, welche durch die Einwirkung hervorsteigender primitiver Gebirgsarten auf Kalkstein an den Berührungsrändern beider Gebirgsarten gebildet werden, wie z. B. im Fassathale am Monzont, wie im Piemonteser Alathale, wie auch wohl zu Arendal in Norwegen. An allen diesen Orten findet sich eine große Menge der vesuvischen Fossilien wieder, und zum Theil von gleicher Schönheit; Vesuviane, Granate, Epidot, freistehende Augitkrystalle und andere. Nur viele Arten der Zeolithfamilie bleiben dem Vesuv eigenthümlich. Sie haben sich überall später als die ersten Fossilien gebildet, und, wie es scheint, unter sehr verschiedenen Bedingungen; Mejonit, Nephelin, Sodalit bedecken häufig Vesuviane, Hornblendekrystalle oder Granaten, aber niemals werden sie von diesen bedeckt und umhüllt.

Sollten so mannigfaltige in einandergreifende Verhältnisse noch nicht genügen, das Erheben der Somma durch die Tuffschichten, das Erheben des Vesuvs in der Mitte des Craters der Somma zu erweisen, so liefert die, an wichtigen vulcanischen Erscheinungen so reiche Gegend von Neapel noch näher liegende Beweise, welche jeden Zweifel dagegen unnötig zu machen scheinen. Die Erhebung nämlich solcher Tuffschichten mit einem Crater ist wirklich vor unseren Augen geschehen. Der am 19. September 1538 entstandene *Monte Nuovo bei Pouzzol* ist ein wahrer Erhebungscrater, und keineswegs ein ausgeworfener Berg. Die zerstörten Tuffschich-

ten der Mitte, die vielen, durch die ausbrechenden Dämpfe des Innern umhergeschleuderten Blöcke, Asche und Staub, durch welche selbst Pouzzol fast gänzlich vergraben und alles in Finsterniß gehüllt war, konnte wohl die gleichzeitigen Berichte verleiten, zu glauben, der Berg selbst habe sich durch diese ausgeworfenen Massen erhoben, um so mehr, da man auch seine Oberfläche damit bedeckt sah. Allein der Anblick selbst lehrt das ganz anders. Als wir, die trefflichen französischen Geognosten Hr. Elie de Beaumont und Dufresnoy, und ich am 11. October 1834 den Crater umgingen und an seinem Abhang herabstiegen, sahen wir mit der größten Deutlichkeit an den Abhängen die Köpfe der Schichten, deren Masse sich durchaus gar nicht wesentlich vom gewöhnlichsten Posiliptuff unterscheiden liefs. Ihre Abfälle sind rund umher nach aufsen hin gerichtet, welches auch leicht zu beobachten ist. Im Innern des Craters und auf dem Boden liegen schwarze Schlacken in großen Massen, große poröse Blöcke von verändertem Trachyt und ähnliche Stücke liegen auch noch jetzt auf der äußeren Oberfläche zerstreut und bilden die äußere Decke. Hätte daher der Berg seine inneren Wände aus denen von ihm ausgeworfenen Stücken gebildet, so würden sie nicht weiß, feinerdig und zusammenhängend seyn, sondern könnten nur unförmlichen, aus sehr großen und erdigen Stücken zusammengesetzten Conglomeraten gleichen, womit sie doch durchaus keine Aehnlichkeit haben.

Nicht lange darauf bestiegen wir den Crater von *Astruni*, einer der größten und wahrscheinlich auch der schönsten aller Cratere der phlegreischen Gefilde. Das hervortretende Gestein an den inneren Abhängen ist keinesweges schwarz und schlackig, wie man es wohl im Innern solcher Cratere erwartet; — vielmehr fällt es auf, durch die große Weisse der Masse. Schlacken liegen darinnen, wie am Posilip. Es sind wieder die Tuffschichten, welche sich um eine Axe nach Aufsen hin neigen,

und schon Hamilton's Abbildung, Tafel 20, zeigt dieß ganz deutlich. Dieser Crater ist nicht eben im Grunde, wie Monte Nuovo, sondern, höchst auffallend, erheben sich in der Mitte einige Hügel, bis gegen zweihundert Fufs hoch, welche sich zu einem domartigen Ganzen verbinden. Diese Hügel bestehen aus *Trachyt*. Es ist keine Lava, denn nirgends bemerkt man die geringste Spur eines stromartigen Fliefsens. Auch ist die Masse überall zusammenhängend und fest, es sind grofse Felsmassen, welche sich nur durch Klüfte in grofse Blöcke zertheilen. Der Trachyt besteht aus einer, grauen, dicksplittrigen, sehr zerrissenen Hauptmasse, in welcher sehr viele und zuweilen ähnlich grofse glasige Feldspathkrystalle liegen, und in geringerer Menge schwarze, sehr frische und glänzende Glimmerblättchen. Hornblende findet sich nicht darinnen, wohl aber sparsam, und wie es scheint, als später gebildetes Fossil, kleine Krystalle, welche dem Augit gleichen. Das ganze Gestein ist, wie man es ungefähr an einem Berge des Siebengebirges erwarten könnte. — Wie schön entwickelt nicht diese Erscheinung den ganzen Fortlauf oder die Geschichte der vulcanischen Wirkungen! Am *Monte Nuovo* steigt ein Berg auf, mit einem Erhebungscrater darinnen, aber ohne festen Kern. Im Crater von *Astruni* erheben sich auch die festen Massen in domartiger Form; allein sie brechen nicht auf; es entsteht keine dauernde Verbindung des Innern, kein Vulcan; sie bleiben gleichsam ein Modell der grofsen, so vielfältig über die Erdoberfläche verbreiteten trachytischen, nicht geöffneten Dome, des *Puy de Dome*, des *Chimborazo*. Der Vesuv endlich steigt nicht allein hervor, sondern durch seinen Gipfel eröffnet sich auch wirklich die gesuchte dauernde Verbindung, und es bildet sich ein Vulcan. — Es ist fast wahrscheinlich, dafs uns sogar der Anblick und die Untersuchung eines so merkwürdigen Verlaufs der Begebenheiten in Kurzem bevorsteht. In dem schönen und ausgedehnten, aus Tuff-

schichten bestehenden Erhebungscrater von Santorin haben sich, wie in Astruni, trachytische Massen erhoben, bisher aber nur in einzelnen, wenig zusammenhängenden Felsen. Der Boden des Craters ist von einer Tiefe, die nahe am Lande sechshundert Fufs übersteigt. Jetzt nun, seit einer Reihe von Jahren, steigt dieser Boden aus der Mitte des Craters sanft in die Höhe. Die Meerestiefe vermindert sich fortwährend, und im gegenwärtigen Augenblick ist schon der gehobene Boden der Oberfläche ganz nahe. Es ist offenbar ein trachytischer Dom, welcher vielleicht noch weit über die umgebenden Ränder der Insel hervortritt, und leicht möglich, ja fast wahrscheinlich ist es, wenn man sich der heftigen Bewegungen erinnert, denen der nördliche Theil von Morea ausgesetzt ist, daß der aufsteigende Berg endlich aufbricht und zum Vulcan wird. Hr. Virlet hat diese eben so unerwartete als merkwürdige Thatsache zuerst bekannt gemacht (*Bulletin de la Soc. geol. de franc. III. 109*), und sie ist zu lehrreich und zu wichtig, um nicht mit seinen eigenen Worten angeführt werden zu müssen: Die Insel, sagt Virlet, erhebt sich zwischen Micro Kameni und dem Hafen von Phirae auf Santorin. Vor zwanzig Jahren war sie noch funfzehn Brasses unter der Oberfläche des Meeres; als 1830 der Obrist Bory und Virlet die Tiefe maßen, fanden sie diese nur noch $3\frac{1}{2}$ bis 4 Brasses. Seitdem hat sich die Tiefe wieder so sehr vermindert, daß man, nach öffentlichen Blättern, das Erscheinen der Insel in weniger Zeit erwartet. Ihr Gipfel hat 2400 Fufs von Osten nach Westen, 1500 Fufs von Norden nach Süden. Der Abhang fällt schnell, und in einiger Entfernung ist die Tiefe sehr groß. Die Insel erhebt sich also, sagt Virlet, wie ein großer Pfropfen aus dem Meer.

So sind denn Erhebunginseln und Erhebungscratere eine ganz allgemeine Aeußerung vulcanischer Thätigkeit, aber sie sind keine Vulcane, dessen ungeachtet haben sie,

wie es scheint, auf die Veränderung und vorzüglich auf die Vergrößerung der Erdoberfläche einen viel bedeutenderen Einfluss als die mächtigsten Vulcane. Denn man kann nicht zweifeln, dass nicht fortwährend solche Inseln aus dem Meere hervorsteigen. Man hat schon oft vermuthet, dass alle Coralleninseln der Südsee, welche in der Mitte eine Lagune enthalten, als Erhebunginseln zu betrachten seyn möchten; und eine neue höchst merkwürdige Erfahrung, welche Hr. Poeppig in seiner eben so schön als geistreich vorgetragenen Reise (S, 164) erzählt, scheint in der That die Natur bei solcher Bildung überrascht zu haben. Der Capitain Thayer vom amerikanischen Schooner *Yankee* besuchte 1826 den Hafen von *Talcahuano* im südlichen Chili. Da sah ihn Herr Poeppig und erhielt von ihm die Erlaubniß, seine Tagbücher selbst nachzusehen. Dieser glaubwürdigen Quelle und der Erzählung des Capitains zufolge, erblickte das Schiff am 6. September 1825 unverhofft eine ganz unbekannte kleine Insel in der südlichen Breite von $30^{\circ} 14'$ und $178^{\circ} 15'$ östlicher Länge von Greenwich. Ein dicker Rauch erhob sich aus der Mitte der Insel. Boote sollten sie untersuchen. Sie sahen, als sie sich näherten, einen schwarzen, ganz vegetationslosen Fels, der kaum einige Fuß über die Oberfläche hervorragte. Er bestand aus einem breiten Ringe, welcher in der Mitte einen kleinen Teich enthielt, und an einem Punkte durchgebrochen, dem Meere Zutritt zu geben schien. Die Matrosen sprangen in's Wasser, um das Boot über die Untiefe zu ziehen; allein eben so schnell sprangen sie wieder, auf das äußerste erschreckt, in das Fahrzeug zurück, weil das heiße Wasser ihre Füße empfindlich verbrannt hatte. Man sah, dass der Rauch aus mehreren Rissen hervorstieg, welche den umgebenden Ring durchbrachen. Nur an einer einzigen Stelle fand sich Sand, alles übrige bestand aus festem Fels. Der Crater hatte 800 Schritt im Durchmesser, und fiel so schnell nach

Aufsen hin ab, dafs schon bei hundert Faden Entfernung kein Grund mehr zu finden war. Dennoch fand sich in einer Entfernung von vier englischen Meilen die Temperatur des Meerwassers 10° bis 15° Fabr. höher, als man sie bis dahin in diesen Breiten bemerkt hatte. — Es ist das erste Mal, dafs man eine der flachen lagunhaltenden Südseeinseln rauchend und dampfend gesehen hat; — das ist nicht auffallend, denn da es nur eine mächtige vulcanische Aeuferung, kein Vulcan selbst ist, so verschwinden die Feuerwirkungen nach weniger Zeit, und können nur von denen gesehen werden, welche der Zufall in einem so vorübergehenden Augenblick bei einer solchen Insel vorüberführt. Die festen Massen, aus denen sie bestand, unterscheiden sie sehr von den Inseln Ferdinanda bei Sicilien oder Sabrina bei St. Miguel der Azoren, deren fester Kern die Oberfläche nicht erreichte; deren lockere ausgeworfene Schlacken- und Rapillenschichten aber bald wieder vom Meere zerstört wurden. In wenigen Jahren haben Corallen eine solche Südseeinsel umgeben, und dadurch werden sie ein Ruhepunkt für verschlagene Vögel, dann allmählig für die sich ausbreitende Vegetation.

Daher kann man gewifs überzeugt seyn, die Entdeckungen im grofsen Ocean werden nie aufhören. Inseln werden sich immerfort aus der Tiefe erheben, und der verschiedene Zustand der Vegetation, welche sie bedeckt, wird ihre Geschichte erzählen.

Dafs Erhebungsscratere aus dem Meere aufsteigen, ist indessen ganz zufällig, und gehört nicht zu ihrem inneren Wesen oder zu den Bedingungen ihres Erscheinens. Diese liegen vorzüglich in einer grofsen hindernden Bedeckung, welche den gefangenen Dämpfen im Innern den Ausgang versperrt, und daher durch eine grofse Kraftäuferung erst gehoben und zersprengt werden müssen, ehe die Dämpfe in die Atmosphäre entweichen. Daher können sie auf dem festen Lande oder auf schon ge-

bildeten und erhobenen Inseln auf gleiche Weise entstehen, und dazu finden sich Beispiele zum Theil von der größten Klarheit fast in jedem Lande. Der *Laacher-See* am *Rhein*, der *Cantal*, der *Montdor* gehören zu solchen ausgezeichneten Erhebungscratern der Continente, und einige ganz ähnliche sind auch wirklich vor unseren Augen entstanden. — Als die Insel *St. Marie* der Azoren entdeckt worden war, schenkte sie Prinz Heinrich der Seefahrer ihrem Entdecker D. Vincent Cabral, sie ward angebaut und bevölkert. Nach einiger Zeit erreichte Cabral die Nordwestseite der nahe gelegenen Insel *St. Miguel*. Er fand ein flaches und fruchtbares Land von großer Ausdehnung, der Cultur fähig, und daher im höchsten Grade angemessen dort neue Colonien zu gründen. Fast ein Jahr verging in *St. Marie* mit der Vorbereitung für diese neue Niederlassung. Als Cabral nun, mit allem gehörig versehen, *St. Miguel* wieder erreichte, war er auf das Höchste erschrocken zu sehen, daß dieser Theil der Insel während des verlaufenen Sommers durchaus umgeworfen und zerstört worden war. Statt der Ebene sah er einen hohen Berg, alles war verödet, mit Schlacken und großen Blöcken bedeckt; ein Anbau des Landes war nun völlig unmöglich. Dieser Berg ist zweitausend Fufs hoch. Er umgiebt eine ungeheure Cratervertiefung, die auf dem oberen Rande funfzehn englische Meilen im Umfange hat. Zwei Seen liegen darinnen, *lagoa grande* und *lagoa azul*, und die ganze innere Fläche nennt man jetzt *Vale de las sete citades*. Der Umfang des Craters im Innern beträgt 9 englische Meilen, und seine Abhänge bestehen aus Schichten von Bimstein. — Das ist daher eine Masse, welche allein schon eine bedeutende Insel hätte bilden können; sie würde die Größe und auch die Höhe der meisten Sandwichinseln, oder der, welche Otaheite umgeben, erreicht haben. Sie liegt, was sehr bemerkenswerth ist, mit den beiden anderen ähnlichen Erhebungs-

crateren, welche St. Mignel enthält, in gleicher Richtung von NW. nach SO.; oder in der allgemeinen Richtung aller azorischen Inseln. Es ist die Richtung einer grossen Spalte, auf welcher die vulcanischen Erscheinungen hervortreten. St. Marie die äusserste Insel dieser Gruppe, und schon etwas ausser der Richtung, bildet von dieser Spalte den Rand. Denn sie besteht gänzlich aus Thonschiefer und Kalkstein, und in keinem Theile aus irgend einer mit vulcanischen Gesteinen in Zusammenhang stehenden Gebirgsarten, und auf diese Art ist sie nur allein, und keine andere Insel gebildet. (*Capt. Boyd on the Azores, p. 101.*) Wenn nun Erhebungscratere auch auf dem festen Lande oder auch auf schon gehobenen Inseln entstehen können, so kann es nicht auffallen, wenn in solcher Lage die Schichten ihrer Wände oder ihre Umgebungen Landproducte enthalten. Es kann nichts anderes daraus folgen, als dafs solche Landproducte in das Meer geführt worden sind, oder dafs der gehobene Boden nicht vom Wasser des Meeres bedeckt war.

Dafs Erhebungscratere zum grossen Theil, Vulcane fast überall, von *Trachyt* und von Gesteinen, die aus ihm entspringen, umgeben sind, oder daraus bestehen, habe ich noch vor wenigen Jahren für eine sehr bestimmte Erfahrung gehalten. Hrn. Gustav Rose's Entdeckungen über den Feldspath haben aber auch hierinnen, so wie über die ganze Geognosie, ein neues Licht verbreitet, und die Gebirgsarten der Vulcane haben dadurch eine ganz neue und ganz unerwartete Ansicht gewonnen. — Durch diese und durch die weitere Anwendung der nothwendig gewordenen genaueren Bestimmungen, und durch die Schlusfolgen, welche aus ihnen hervorgehen werden, ist den Geognosten ein neues und noch ganz unerforschtes Feld der Untersuchung eröffnet worden. Und so darf ich es auch wohl als eine, durch Hrn. Rose hervorgebrachte nicht ganz unwichtige Frucht unserer Herbstreise ansehen, weil durch sie ein Anfangspunkt zu neuen

Untersuchungen gegeben ist, daß uns zuerst die Gebirgsart des Aetna in ihrer wahren Gestalt und in ihrer wahren Zusammensetzung vor Augen trat. Die große Menge von Feldspathkrystallen, welche die Laven des Aetna, wie ich glaubte, enthielten, hatten mich anzunehmen verleitet, der ganze Vulcan bestehe, wie andere Vulcane, aus Trachyt. Und daß von trachytischen Gesteinen die Abhänge und das Innere des Berges gebildet werden, findet man noch in den neusten Berichten und von den neuesten Beobachtern angegeben. Hr. Rose's Entdeckungen lehren das anders. — Schon der gänzliche Mangel von Obsidian und von Bimstein am Aetna war eine höchst auffallende und sonderbare Erscheinung, da sonst und überall Trachyt so gut auf Bimstein hinweist, als wiederum Bimstein auf Obsidian und Trachyt. Nach vielen sorgfältigen Untersuchungen in der Gegend von Catania und am Aetna selbst, und nach vielem Zweifel überzeugten wir uns endlich, Hr. Elie de Beaumont und ich, daß Feldspath durchaus gar nicht am Aetna vorkomme, somit auch gar kein Trachyt. Alle Lavenströme, so wie alle Schichten im Innern des Berges bestehen aus einem Gemenge von *Augit* und *Labrador*, und würden also in dieser Hinsicht dem *Dolerit* der Basaltformation gleich seyn. Doch, meint Hr. de Beaumont, möge die überwiegende Menge des Labrador doch noch vielleicht eine neue Benennung für das Aetnagestein nothwendig machen. — Von solchem Gestein dürfte man freilich Obsidian oder Bimstein niemals erwarten. — Der Aetna steht hiernach überhaupt der Basaltformation viel näher als dem Trachyt. — Den Liparischen Inseln ist er daher durchaus nicht ähnlich, denn von diesen sind einige ganz von Trachyt gebildet; die andern hingegen, Lipari, Volcano und Salinas, fast überall aus Bimsteinen oder aus Tuffgesteinen, in welchen Bimstein als Hauptgemengtheil erscheint. Nur der ewig thätige Stromboli unterscheidet sich wieder von ihnen; nach den Sammlungen und nach

den Untersuchungen des Professors Friedrich Hoffmann ist das Gestein der Schichten und Lavenströme dieses Vulcans ebenfalls ein sehr feinkörniges Gemenge von Augit und Labrador; ein Aetna-Dolerit. Da nun die vesuvischen Leucitophyre sich von diesem Gestein nur durch Zutritt der Leucite und durch den Zurücktritt des Labradors absondern, so ist es klar, daß diese Verhältnisse eine Aehnlichkeit und einen Zusammenhang vom ganzen östlichen Theil der Reihe der vulcanischen Erscheinungen in Italien esweisen, vom Aetna, Stromboli, Vesuv und Somma, Rocca Monfina bei Sessa, Monte Albano bei Rom, Monte Mario an den toscanischen Gränzen. Trachyt und trachytische Producte bleiben dagegen gegen Westen zurück. Sie bilden die westlichen Liparischen Gefilde und die weit im Meere herausliegenden Ponza-Inseln. Es liegt ein wesentlicher geognostischer Unterschied in der Lagerung dieser Gesteine.

Ein anderer wichtiger Unterschied in der Gebirgsart der Vulcane offenbart sich, wenn statt Feldspath *Albit* seine Stelle vertritt. Es entsteht dann eine neue Gebirgsart, welche nicht mehr Trachyt genannt werden darf; denn es ist keine bloße Veränderung des Trachyts, sondern es bleibt eine sehr beständige und sehr lange anhaltende Zusammensetzung, welche zuverlässig auch mit ganz anderen Verhältnissen auftreten wird. In Europa mag sie selten seyn, denn sowohl die italiänischen Inseln als der größte Theil des Montdor und Cantal, das Siebengebirge bei Bonn, wie die Berge von Island bestehen aus Gesteinen, in welchen der wirkliche und wahre Feldspath nicht verkannt werden kann; aus Trachyt also und aus trachytischen Massen. Allein nicht so jenseits des Meeres. Nach Hrn. Rose's Untersuchungen kann man ziemlich bestimmt versichern, daß kein einziger der fast zahllosen Vulcane der Andes aus Trachyt bestehe, sondern daß alle in der sie bildenden Masse *Albit* enthalten. Eine so allgemeine Behauptung scheint sehr kühn;

allein sie verliert diesen Schein, wenn wir bedenken, daß wir schon allein durch die Humboldt'sche Reise fast die Hälfte dieser Vulcane und ihre Producte in beiden Hemisphären kennen gelernt haben. Hr. Meyen verdanken wir die Kenntniß der südlicher liegenden, und bis zu seiner Reise ganz unbekannten Vulcane von Bolivia und vom nördlichen Chili; Hr. Poeppig führt diese Kenntniß bis zu den südlichsten Gränzen von Chili. Und da, nach Erman's Entdeckung, auch die nördlichen Vulcane von Kamtschatka, des Schevelotsch aus gleichem Gestein bestehen, so werden auf gleiche Art auch wohl noch die nördlicher americanischen Vulcane gebildet seyn. Ein so weit verbreitetes und so ausgezeichnetes Vorkommen scheint hinreichend den Namen des *Andesit* zu rechtfertigen, unter welchem diese ans vorwaltendem Albit und wenig Hornblende gemengte Gebirgsart schon einigemal aufgeführt worden ist.

Der Zweck des gegenwärtigen Aufsatzes ist, auf das Neue zu zeigen, daß *Erhebungsscratere keine Vulcane sind, daß der Unterschied zwischen beiden wohlbegründet und wichtig ist, und daß auch selbst die Kegel der Vulcane nur durch plötzliches Emporheben, niemals aber durch ein Aufbauen von Lavenströmen gebildet seyn können.*

V. *Bestimmung der magnetischen Declination und Inclination zu Stockholm und Upsala. Aus einem Briefe an Alexander v. Humboldt von F. Rudberg.*

Upsala, 29. Juni 1834.

— Hiemit erlaube ich mir Ihnen die Resultate der in Stockholm und Upsala gemachten Beobachtungen über die magnetische Declination und Inclination vorzulegen. Einige Zeit nach meiner Rückkehr nach Stockholm, wo ich, in Gesellschaft mit Hrn. Prof. Svanberg, fast ein Jahr lang mit der Feststellung unseres Maafs- und Gewichts-Systems beschäftigt gewesen bin, ist, auf meine Bitte, die Erbauung eines magnetischen Observatoriums von der Academie der Wissenschaften veranstaltet worden. Es liegt nördlich von der Sternwarte, bedeckt einen Flächenraum von 80 Quadratfufs, und hat zur Aufstellung der Instrumente eine Säule von Sandstein, die mit dem Fußboden des Gebäudes aufer Verbindung steht. Es ist mit drei Fenstern versehen, von denen das eine, gegen Süden, eine Höhe von 6 Fufs besitzt, so dafs man mittelst des Fernrohrs auf der Gambe'y'schen Boussole im Sommer den Meridiandurchgang der Sonne beobachten kann. Mit Ausnahme der ersten drei Inclinationsbeobachtungen, im August 1832, die unter einem Zelt gemacht worden, sind zu Stockholm alle übrigen in diesem Hause unternommen worden. In Upsala sind die Beobachtungen auferhalb der Stadt unter einem Zelt auf einer sandigen Anhöhe gemacht. Da dieser Standpunkt nicht im Meridian der Sternwarte lag, so wurde gemessen: erstlich der Winkel zwischen dem magnetischen Meridian und der von diesem Standpunkt nach dem Balkon der beträchtlich entfernten Sternwarte gehenden Linie und

zweitens der Winkel zwischen dieser Linie und dem astronomischen Meridian der Sternwarte. Die Summe dieser beiden Winkel gab die absolute Abweichung.

Folgendes sind die Resultate dieser Messungen:

Absolute Inclination in Stockholm.

1832.

1. August zwisch.	4 ^h 30' und 8 ^h Nachm.	= 71° 38',0	mit d. Nadel No. 2
2. - -	11 ^h Vorm. u. 4 ^h Nachm.	= 71 40,5	- - - No. 1
12. - -	11 ^h Vorm. u. 2 ^h 1/2 Nachm.	= 71 40,0	- - - No. 2
24. Decemb.	1 ^h und 4 ^h Nachm.	= 71 40,5	- - - No. 2
26. - -	10 ^h Vorm. u. 2 ^h 30' Nachm.	= 71 41,7	- - - No. 1

1833.

22. März	Mitt. 30' u. 2 ^h 30' Nachm.	= 71 41,9	- - - No. 2
- -	3 ^h und 5 ^h Nachm.	= 71 41,4	- - - No. 1

Absolute Declination in Stockholm.

1833.

2. Januar zwischen	2 ^h 19' und 4 ^h 16' Nachm.	= 14° 56' 29"
3. - -	11 ^h 56' Vorm. u. 1 ^h 33',5 Nachm.	= 15 0 37
8. - -	3 ^h 1' und 4 ^h 38' Nachm.	= 14 55 53
26. März	Mittag 29' und 2 ^h 45' Nachm.	= 14 58 9
28. - -	8 ^h und 11 ^h 50' Vorm.	= 14 54 16

Während dieser Abweichungsbeobachtungen wurde alle fünf Minuten die Gambey'sche Variationsboussole, die an einem entfernten Orte aufgestellt war, abgelesen, so daß man hiernach die Abweichung für eine bestimmte Stunde berechnen konnte.

Inclinationsbestimmungen zu Upsala.

1834.

19. Juni zwisch.	2 ^h 15' und 5 ^h 30' Nachm.	= 71° 43',4	mit d. Nad. No. 1
- -	6 ^h und 9 ^h Nachm.	= 71 40,8	- - - No. 2
26. - -	10 ^h 45' Vorm. u. 1 ^h 20' Nachm.	= 71 43,0	- - - dito
- -	2 ^h 15' und 5 ^h Nachm.	= 71 41,8	- - - dito

Declinationsbestimmungen zu Upsala.

1834.

22. Juni zwischen	8 ^h 8' und 10 ^h 15' Vorm.	= 14° 30' 10"
- -	11 ^h 35' Vorm. u. 1 ^h 14' Nachm.	= 14 38 7
- -	8 ^h 7' und 9 ^h 38' Nachm.	= 14 34 28
23. - -	7 ^h 16' und 9 ^h 20' Vorm.	= 14 26 50

Die

Die ältesten Beobachtungen zu Stockholm sind folgende. Die *Declination*, bestimmt durch Wilcke und Wargentín am 18. Mai 1763 $= 11^{\circ} 50'$, und die *Inclination*, bestimmt durch Wilcke, ebenfalls im J. 1763, $= 75^{\circ}$.

In Upsala sind die ältesten Beobachtungen von Andr. Celsius. Er bestimmte die *Declination*, 1740 am 28. Juli zwischen 3 und 4 Uhr Nachmittags, $= 8^{\circ} 49'$, und die *Inclination*, 1743 am 19. Aug. zwischen 10 Uhr Vormittags und Mittag, $= 75^{\circ}$.

Nach Wilke's Beobachtung und der meinigen wäre die jährliche Abnahme der Inclination zu Stockholm $= 3' 8''$, und nach Celsius's Beobachtung, verglichen mit meiner, die zu Upsala $= 2^{\circ} 16'$.

Schon diese Resultate reichen hin, die Zuverlässigkeit der Beobachtung von Wilcke und Celsius in Zweifel zu setzen, wenn man auch nicht wüßte, daß die einzelnen Angaben dieser Physiker bis $1^{\circ} 30'$ von einander abweichen. Man hatte damals noch nicht die Nothwendigkeit einer Umkehrung der Pole eingesehen, und begnügte sich damit, die Nadel auf ihren Pfannen umzukehren.

Eine ähnliche Ausstellung trifft auch, obwohl im geringeren Grade, die später zu Stockholm angestellten und bis zum Jahre 1815 fortgesetzten Declinationsbeobachtungen. Sie alle sind mit einer auf einem Stifte schwebenden Nadel angestellt, und, wie ich zu vermuthen Ursache habe, nicht außer Einfluß der Eisenmassen in der Sternwarte. Sie geben auch sonderbarerweise für die Abweichung zwischen 1791 und 1792 ein Maximum $= 16^{\circ} 23'$.

Bei der Bestimmung der Neigung habe ich einige Male, sowohl in Paris als in Stockholm, nicht nur im Meridian selbst, sondern auch außerhalb desselben, in beliebigen Azimuthen beobachtet. Man erlangt dadurch, wie mir scheint, nicht unbedeutenden Vortheil, daß

die Nadel auf verschiedenen Punkten des Umfangs ihres Zapfens zur Ruhe kommt, wodurch die Fehler, welche aus einer unvollkommen cylindrischen Form der Zapfen entspringen können, wenigstens größtentheils aufgehoben werden müssen.

Die Berechnung ist übrigens sehr einfach. Wenn man mit i' , i'' , i''' u. s. w. die in den magnetischen Azimuthen α' , α'' , α''' u. s. w. beobachteten Inclinationen, und mit I die Inclination im magnetischen Meridian bezeichnet, so wird

$\cos i' = \cos I \cdot \cos \alpha'$, $\cos i'' = \cos I \cdot \cos \alpha''$ u. s. w., und folglich nach der Methode der kleinsten Quadrate:

$$\cos I = \frac{\sum (\cos i \cdot \cos \alpha)}{\sum (\cos^2 \alpha)}.$$

Als Beispiel erlaube ich mir die Beobachtungen zu Stockholm vom 2. Aug. 1832 zwischen 11 Uhr Vormittags und 4 Uhr Nachmittags hieher zu setzen.

	Vor der Umkehrung der Pole		Nach der Umkehrung der Pole		Mittel.
	Ost. gegen	West.	Ost. gegen	West.	
Im Merid.	71° 44',4	71° 41',8	72° 3',7	71° 11',5	71° 40',3
- Azim. 10°	71 58,2	71 55,5	72 22,4	71 26,1	71 55,5
- - 20	72 46,0	72 45,0	73 12,0	72 15,0	72 44,5

Diese drei Beobachtungen, nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet, geben die Inclination = 71° 40',5. Ich bin überzeugt, daß man nach diesem Verfahren mit einem wohl ajustirten Gambey'schen Inclinatorium, und, wenn man zugleich die tägliche Variation beobachtet, nie einen auf 2 Minuten steigenden Fehler wird begehen können.

VI. *Inclinations- und Declinationsbeobachtungen zu Kasan; aus einem Schreiben an A. v. Humboldt von Iwan Simonoff.*

Kasan, $\frac{28. \text{ November}}{10. \text{ December}}$ 1834.

Gambey's vortreffliche Instrumente für den Erdmagnetismus, seine Declinations- und Inclinationsboussole, sind hier angelangt, und ich habe seitdem mit denselben die folgenden Beobachtungen gemacht.

Zeit, neuen Styls.	Nadeln.	Neigung.	Beobachtungs-ort.
1831. Oct. am 2 um 4 ^h Ab.	A	68° 23',4	Alt. bot. Gart.
1831. Oct. - 3 - 3 -	B	68 19,2	- - -
1831. Oct. - 17 - 1 -	B	68 21,3	- - -
1832. Mai - 25 - 10 Morg.	A	68 24,1	- - -
1832. Mai - 27 - 11 -	B	68 17,9	- - -
1832. Juni - 24 - 11 -	A	68 18,4	- - -
1832. Juni - 25 - 8 -	B	68 19,8	- - -
1833. Juni - 21 - 5 Ab.	A	68 18,8	Magnetisches
1833. Juni - 22 - 10 Morg.	B	68 26,5	Häuschen
1834. Mai - 22 - Mitt.	B	68 21,6	Alt. bot. Gart.
1834. Aug. - 1 - 4 Ab.	A	68 17,3	Butyrky
1834. Aug. - 4 - 11 Morg.	B	68 23,9	-

Am 22. Juni 1830 hatten wir, Hr. Baron Schilling von Canstadt und ich, mit einem demselben zugehörigen und in Petersburg verfertigten Instrument im ehemaligen botanischen Garten die Inclination = 68° 25',4 gefunden.

Die mit der Gambey'schen Boussole zu Kasan gemachten Declinationsbestimmungen sind folgende:

Zeit, neuen Styls.	Declination.	Beobachtungsort.
1833. Juli. 19	2° 41' 10" NO.	Park: die Schweiz
1834. Aug. 21	2 22 48	Butyrky
1834. - 30	2 27 38	-

Die erste Beobachtung ist vielleicht zweifelhaft.

VII. *Bemerkung über die Gebläse mit heisser Luft; von C. Buff.*

— **V**origes Jahr habe ich Ihnen eine Abhandlung zugesendet, die das Resultat einer gemeinschaftlichen Arbeit war, welche ich mit dem Hütteninspector Pfort in Veckerhagen unternommen hatte. Sie liessen dieselbe neben eine andere abdrucken, worin Hr. Sobolewskoy über denselben Gegenstand eine von der unsrigen sehr abweichende Meinung ausdrückte ¹⁾. Da unsere Ansicht sich auf Thatsachen gründete, so glaubten wir, bei einer aufmerksamen Durchlesung beider Aufsätze werde man das Unrichtige in den Schlüssen des russischen Technikers bald einsehen. Wir versuchten daher nicht, sie zu widerlegen. Gleichwohl hat der Aufsatz des Hrn. Sob. großes Aufsehen gemacht, ging in mehrere andere Zeitschriften über, und die darin ausgesprochenen Ansichten, scheinen noch gegenwärtig eines ziemlich allgemeinen Beifalls zu geniessen. Es ist mir dies um so mehr aufgefallen, da es im Grunde keine sehr große Sachkenntniss erfordert, um einsehen zu können, dass in jenem Aufsätze einige an und für sich richtige Erfahrungssätze in eine unrichtige Verbindung gebracht worden sind.

Es hat allerdings seine Richtigkeit, dass sich in schlecht ziehenden Oefen keine sehr hohe Temperatur entwickelt; einmal weil bei schlechtem Zuge überhaupt wenig Luft mit den Kohlen in Berührung kommt, dann

1) Ann. Bd. XXXIV S. 163 und 174.

weil von der zugeströmten Luft der größte Theil, indem er nicht die zu seiner vorläufigen Erwärmung erforderliche Hitze vorfindet, gar nicht zur Verbrennung gelangt.

Auf einen Hohofen angewendet, äußert dieser an der wirksamsten Stelle unverbrannte Theile des zugeströmten Windes, indem er höher steigt, eine sehr nachtheilige Wirkung; denn er verzehrt Kohle und entbindet Wärme an solchen Stellen, wo ersteres offener Verlust ist, letzteres aber leicht eine Verschlackung der noch nicht reducirten Erze bewirkt.

Gut ziehende Oefen entwickeln mehr Wärme als schlecht ziehende, einmal weil bei gutem Zuge mehr Luft mit den Kohlen in Berührung kommt, zweitens weil die zuströmende Luft, welche zu einer raschen vorläufigen Erwärmung mehr Hitze vorfindet, vollständiger verzehrt wird. Besonders wegen des letzteren Grundes treten bei Hohöfen, in welche der Wind durch starke Pressung eingetrieben wird, die vorerwähnten Uebelstände weniger leicht ein.

Nun steht bei unseren Gebläsevorrichtungen in der Regel nur eine gewisse Kraft zu Gebote, so daß man die Dichte der Luft nicht vergrößern kann, ohne verhältnismäßig von der Quantität zu opfern; d. h. um mit stärkerem Drucke blasen zu können, müssen engere Düsen angesetzt werden. In sofern ist es also freilich wahr, daß bei Anwendung geringerer Luftmassen ein größerer Effect erhalten werden kann. Allein dieser größere Effect (nämlich die größere Wärmeentbindung) ist weder der geringeren Masse an und für sich, noch ihrer vergrößerten Schnelligkeit an und für sich (wie Hr. Sob. zu glauben scheint), sondern nur dem Umstand zuzuschreiben, daß ein gewisses eingetriebenes Quantum Luft an der wirksamsten Stelle vollständiger verzehrt wird.

Heiße Luft ist dünner als kalte von gleicher Spannung, und ungeachtet erstere eine größere Ausflugschwindigkeit besitzt als letztere, so strömt doch von

dieser in gleicher Zeit und durch Oeffnungen von gleicher Weite mehr aus als von jener. In der That findet man, dafs viele Hüttenmänner, welche durch die neuere Betriebsmethode Vorthelle erlangten, weitere Düsen angesetzt hatten. Die vorhin angedeutete Ursache, warum durch gröfsere Schnelligkeit die Verbrennung lebendiger wird, fällt also hier weg; denn von der heifsen Luft kommt mit jedem einzelnen Kohlenstücke eine geringere Menge in Berührung als in gleicher Zeit von der kalten Luft. Also die Vorthelle der neueren Methode können nicht in der vergrößerten Schnelligkeit der heifsen Luft ihren Grund haben. Vielmehr haben wir gezeigt, dafs der Nutzen einer vorläufigen Erhitzung des Windes zu seiner Entzündungstemperatur zum Theil gerade darin liegt, dafs er alsdann einen guten Effect giebt, selbst ohne eine grofse Geschwindigkeit zu besitzen; wir haben durch directe Versuche nachgewiesen, dafs man gegenwärtig einen Theil der Kraft, welche sonst zur Hervorbringung des nöthigen Drucks verwendet wurde, ersparen, oder vortheilhafter anwenden kann, um dem Ofen ein gröfseres Luftquantum zuzuführen.

Der russische Techniker hätte übrigens nicht nöthig gehabt, den deutschen Hüttenmännern das Geheimnifs der Anwendung des Manometers zu lehren. Der Besuch irgend einer wohl eingerichteten Eisenhütte würde ihn belehrt haben, dafs auch unsere Eisenschmelzer dieses Instrument zu schätzen wissen und fortdauernd benutzen, dafs sie abwechselnd bald mit gröfserem bald mit geringerem Drucke, bald mit engen, bald mit weiten Düsen blasen, je nachdem es gerade die Umstände erforderlich machen. Er würde aber auch gehört haben, dafs, je nach der Beschaffenheit der Holzkohle, eine gewisse Pressung nicht überschritten werden darf, weil sonst durch die mechanische Gewalt des Windes die Kohlen von der wirksamsten Stelle weggestofsen und zertrümmert werden, und dadurch der regelmäfsige Gang des Ofens un-

terbrochen wird. Verstärkung der Pressung ist also nur bis zu einem gewissen Grade vortheilhaft, und Hr. Sobolewskoy kann versichert seyn, dafs kein verständiger Hüttenmann diese Gränze auszumitteln unterlassen hat.

Dennoch haben sehr unterrichtete Hüttenmänner durch heifse Luft namhafte Vortheile erlangt.

VIII. *Analyse des Badsinters von Ems; von Leopold Gmelin.*

Dieser Sinter war aus einem Kanal herausgeschlagen worden, welcher das Wasser des Kesselbrunnens und eine andere Quelle, die nur zum Baden gebraucht wird, in die Abkühlungsbehälter leitet. Es war eine Fufs lange, 4 Zoll dicke Masse, krummschalig abgesondert, von faseriger Textur, gelbweifs und gelbbraun.

A. Kleine Stücke, in einer Glasröhre erhitzt, färbten sich rothbraun, und entwickelten wenig Flüssigkeit von schwach brenzlichem Geruch, und Curcuma röthend, woraus sich auf eine Spur stickstoffhaltiger organischer Materie schliessen läfst.

B. Durch Auskochen von 7,44 Gramm fein gepulvertem Sinter mit Wasser, Filtriren und Abdampfen erhielt ich 0,01 Grm. Rückstand in Gestalt einer bräunlichweissen Haut, die sich bis auf eine aus kohlenisaurem Kalk bestehende weisse Haut in Wasser löste. Die Lösung war bräunlich, und hielt kohlenisaures, schwefelsaures und salzsaures Natron mit wenig stickstoffhaltiger Materie; aber weder Kali noch Phosphorsäure (nach Lithion wurde bei der ganzen Menge nicht geforscht).

C. 60 Grm. Sinter wurden in kalter Salzsäure gelöst. Die sich dabei entwickelnde Kohlensäure zeigte sich gegen Bleizuckerpapier frei von Hydrothionsäure.

Der in kalter Salzsäure nicht lösliche Theil wurde nach dem Abgießen derselben mit frischer Salzsäure gekocht. Das Zurückbleibende bestand aus Körnchen von Quarz, Thonschiefer (die Emser Quelle entspringt aus Thonschiefer), Glimmerblättchen und einem Stückchen Schwefelkies. Durch heftiges Glühen des in Salzsäure nicht löslichen Rückstandes mit Kohle, Auflösen in Wasser, Filtriren und Versetzen mit Schwefelsäure gelang es nicht schwefelsauren Baryt in demselben nachzuweisen. Die kalt und die warm erhaltene salzsaure Auflösung, welche sich vermöge des in *B.* gefundenen schwefelsauren Natrons mit salzsaurem Baryt, aber nicht mit salzsauren Strontian trübten, wurden vereinigt und durch Ammoniak gefällt.

1) Qualitative Untersuchung des Niederschlags.

Der hellbraune Niederschlag wurde getrocknet, in einem Platintiegel mit Vitriolöl übergossen, und, nach dem Bedecken mit einer radirten Glasplatte, im Wasserbade einen Tag lang erwärmt. Diese zeigte sich stark angefressen. Der Rückstand im Tiegel wurde in Wasser und Salzsäure gelöst, und nochmals durch Ammoniak gefällt. Das Filtrat enthielt wenig Mangan und Kalk, und viel Bittererde. Der durch Ammoniak erhaltene Niederschlag wurde wieder in Salzsäure gelöst, worauf die stark verdünnte Lösung kalt durch kohlensaures Natron gefällt wurde. Dieser Niederschlag, mit wäfrigem Kali gekocht, hinterließ Eisenoxyd, frei von Phosphorsäure und von, durch Hydrothionsäure fällbaren Metalloxyden. Die Kali-Flüssigkeit gab mit Salzsäure und Ammoniak einen geringen Niederschlag von phosphorsaurer Alaunerde, welche nach der Methode von Fuchs zerlegt wurde, und woraus die Bestandtheile in hinreichender Menge erhalten wurden, um durch Reactionen ihre Natur mit Bestimmtheit zu erkennen. Das von der Fällung mit kohlensaurem Natron erhaltene Filtrat setzte beim

Einkochen mit Kali viel Manganoxyd ab. Um dieses auf einen Gehalt an Kobalt- oder Nickeloxyd zu prüfen, wurde es in kochender Salzsäure gelöst, und die Lösung, nach Uebersättigung mit Kali und Blausäure, wiederholt zur Trockne abgedampft. Bekanntlich entstehen hiebei blausaure Doppelsalze des Kalis, von welchen das blausaure Manganoxydalkali beim Abdampfen an der Luft durch Oxydation zerstört wird, während das blausaure Kobaltoxyd - Kali und das blausaure Nickeloxyd - Kali hiebei unzersetzt bleiben, daher sich diese Methode am besten zur Scheidung des Mangans von Kobalt und Nickel eignet. Nach mehrmaligem Abdampfen zeigte sich jedoch alles Metallsalz zersetzt, so daß das Filtrat, nachdem durch Kochen mit Salzsäure die Blausäure ausgetrieben worden war, keinen Niederschlag mit Kali gab. Hieraus läßt sich auf die Abwesenheit von Kobalt und Nickel schließen.

2) Qualitative Untersuchung des ammoniakalischen Filtrats.

Es setzte sich bei längerem Stehen in einer verschlossenen lufthaltigen Flasche Manganoxyd ab, welches sich ebenfalls frei von Nickel und Kobalt zeigte. Die hiervon getrennte Flüssigkeit wurde, nach hinreichender Verdünnung, kalt durch doppeltkohlensaures Kali gefällt. Das Filtrat enthielt Bittererde. Der größtentheils aus kohlensaurem Kalk bestehende Niederschlag, nach Stromeyer's Methode, in Salpetersäure gelöst und nach dem Abdampfen zur Trockne mit absolutem Weingeist ausgezogen, ließ einen Rückstand, der sich größtentheils in Wasser löste, und beim Abdampfen luftbeständige Krystalle von salpetersaurem Strontian lieferte. Ihre Menge betrug nach vorgenommener Reinigung 0,065 Grm., was in 1000 Theilen Sinter $\frac{3}{4}$ Theile kohlensauren Strontians anzeigt. Die wässrige Lösung dieser Krystalle gab weder mit anderthalb flusssäurer Kieselerde, noch mit einer

durch Schwefelsäure zur Hälfte gefällt und dann filtrirten Lösung des salzsauren Strontians einen Niederschlag, war also frei von Baryt, wie sich dieses schon aus dem oben erwähnten Verhalten der salzsauren Sinterlösung gegen salzsauren Baryt im Voraus erwarten liefs. Uebrigens war die verdünnte Lösung der Krystalle durch Schwefelsäure reichlich fällbar, und dieselben ertheilten, durch wiederholtes Abdampfen mit Salzsäure in salzsaures Salz verwandelt, der Weingeistflamme die bekannte rothe Farbe.

D. 5 Grm. gröblich verkleinerter Sinter wurden in einem abgewogenen Kolben in kalter Salzsäure gelöst; nach vollbrachter Lösung betrug der Gewichtsverlust an Kohlensäure 2,185 Grm. Die Flüssigkeit wurde noch bis zum Kochen erhitzt, mit Wasser verdünnt und filtrirt. Das Ungelöste betrug nach dem Glühen 0,021 Grm. Das Filtrat wurde durch Ammoniak gefällt.

Der erhaltene Niederschlag wurde durch kochendes Kali von der darin enthaltenen phosphorsauren Alaun-erde befreit, welche, durch Salzsäure und Ammoniak gefällt und geglüht, 0,002 Grm. wog. Hierauf wurde er in Salzsäure gelöst, und nach gehöriger Verdünnung kalt durch kohlensaures Natron gefällt. Der Niederschlag war Eisenoxyd, 0,090 Grm. betragend. In der Flüssigkeit befand sich Mangan und Bittererde mit einer Spur Kalk, die durch hydrothionsaures Ammoniak geschieden wurden, 0,011 und 0,040 Grm. betragend.

Die ammoniakalische Lösung setzte in einem verschlossenen lufthaltigen Gefäße noch 0,002 Grm. Manganoxyd ab. Hierauf durch kleesaures Kali gefällt, lieferte sie einen Niederschlag, der nach gelindem Glühen 4,612 wog, worauf durch phosphorsaures Natron und Ammoniak noch Bittererde gefällt wurde, deren Verbindung mit Phosphorsäure nach dem Glühen 0,300 Grm. wog.

Nach diesem Verfahren hält der Emser Badesinter in 100 Theilen:

In Wasser Lösliches (kohlen-saures, schwefel-saures und salzsaures Natron, nebst etwas stickstoffhaltiger organischer Materie) ungefähr

	0,10
Kohlensauren Kalk	92,16
Kohlensauren Strontian	0,08
Kohlensaure Bittererde	6,18
Fluorcalcium	Spur
Phosphorsaure Alaunerde	0,04
Manganoxyd	0,26
Eisenoxyd	1,80

Nicht in Salzsäure Lösliches (Quarz, Thon-schiefer, Glimmer, Schwefelkies)

0,42

 101,04.

Größtentheils dieselben Bestandtheile hat auch bereits Kastner (dessen Archiv für die gesammte Naturlehre, Bd. 18 S. 517) im Emser Sinter angezeigt.

IX. *Bemerkungen über die Bildung einiger Eisenerze, von A. Kindler in Grüneberg.*

Auf Sandbergen, die mit Nadelholz bewachsen sind, bemerkt man am Abhange, wo tiefer liegende Quellen Bergstürze veranlassen, folgende Erscheinung. Abgestorbene Wurzeln ziehen sich durch den mit Eisenoxyd auf der Oberfläche bedeckten Quarzsand, der dadurch gelb gefärbt erscheint, und saugen das hindurch sinternde Regenwasser ein. Es wird so ein Verwesungsproceß begünstigt, durch welchen eine Säure gebildet werden muß, welche das Eisen als Oxyd oder Oxydul reichlich aufzulösen vermag, denn man sieht den Sand in wenig Monaten völlig weiß erscheinen. Die Wirkung ist eben so auffallend wie das Auswaschen ei-

nes gefärbten Quarzsandes mit Salz oder Schwefelsäure; sie erfordert nur längere Zeit. Anfangs wird die zunächst um die Wurzel liegende Sandschicht bräunlich, dann rosenroth, endlich weifs. Die Wirkung von einer zwei Linien dicken Wurzel erstreckt sich auf ein bis 2 Zoll Durchmesser, man sieht im Sommer ganz entfärbte Sandcylinder, auch theilweise entfärbte. Eine starke vermodernde Wurzel, welche so gelagert liegt, dafs hinreichende Wassermengen hindurchfiltriren können, mufs eine sehr bedeutende Sandschicht entfärben. Wer Gelegenheit hat einmal die Beobachtung zu machen, findet später dieselbe Erscheinung überall wieder, und sieht bei jedem Gange in Wäldern und Gärten unter vermodernem Laub den entfärbten Sand. Wird eine verwesende Wurzel und gefärbter Sand oft mit reinem Wasser angefeuchtet, und das abfiltrirende Wasser auf Eisengehalt geprüft, so findet sich von demselben nichts; erst nach dem Verdunsten und Ausziehen des Rückstands ist er nachweisbar.

Steigt man von den Anhöhen herab und sucht die ersten Aderu der Tagquellen auf, so bemerkt man Folgendes. Das Wasser sintert langsam aus den Sandschichten hervor, die durch eine darunter liegende Lehmschicht zur Ansammlung des Wassers sich eignen; reichliches Moos und anderer Pflanzenwuchs wuchert hervor; oft fällt das Wasser von einem Blättchen auf das andere, und bietet so der Luft eine sehr grofse Oberfläche dar. Mag es seyn, dafs die Einwirkung der Luft die Verbindung des Eisens mit der organischen Säure zerlegt, eine basische unlösliche Verbindung abscheidend, oder das die lebenden Pflanzen der organischen Säure zur Ernährung bedürfen und somit die Trennung des Eisens bewirken, kurz grofse Mengen eines gelatinösen Eisenoxydschlammes umgeben die kleinen Quellen und bedecken den Boden.

Schwellen die Quellen bei anhaltendem Regenwetter an und treten so über den gewöhnlichen Stand ihrer Wasserhöhe, so wird der ganze unterdeffs angesammelte

Eisenoxydschlamm aufgehoben, losgespült und so fortgerissen. Dieses trübe, ganz mit dem leichten flockigen Schlamm angefüllte Wasser ergießt sich in die benachbarten Niederungen, wenn die niedrigen Ufer des Baches es hie und da gestatten, und je nach der Beschaffenheit dieser Niederungen bilden sich abweichende Eisenoxydlager. Ist die Niederung flach, so trocknen Luft und Sonne das Wasser bald aus, und es bleibt eine nur dünne Schicht zurück, welche im halb trocknem Zustande in unregelmäßige Scheiben sich trennt. Da der Rand derselben mehr der Einwirkung von Luft und Sonne ausgesetzt ist als die Mitte, so krümmt sich die Scheibe, denn der feuchtere Mittelpunkt sitzt noch auf dem Boden fest, während der Rand schon gelöst ist. Aus der flachen Scheibe entsteht eine gekrümmte tiefe Schüssel. Der erste kräftige Windstofs reißt diese los, rollt sie über den Boden hinweg und bildet so die hohle Kugel. Auf diese Weise entsteht das Bohnenerz, das innen hohl, also leicht, oft vom Winde weit weggeführt, in der ganzen Umgegend zerstreut wird. Ist die Niederung tiefer, und erlaubt ihre Lage eine öfter wiederholte Anfüllung mit dergleichen Eisenschlammwasser, so lagert sich der Eisenschlamm reichlicher und dichter ab, und die Zeit bildet jene mächtige Lager, welche die Hohöfen Niederschlesiens und der Lausitz mit dem größten und besten Theile der Eisenerze versorgen.

Immer liegen diese Massen näher an den Höhenzügen, welche zu ihrer Entstehung Veranlassung geben, als die Sumpf- und Wiesenerze. Diese scheinen nur da gebildet zu werden, wo nie eine Austrocknung des Bodens erfolgt. Zuweilen lagert sich diese letztere Art Erze auf den Boden von Bächen ab, die einen geringen Fall haben, so dafs das Wasser zwar fortdauernd, aber langsam und spärlich über den mit Wurzeln lebender Pflanzen bedeckten Boden hinwegrollt. Es bildet dann gleichsam schwammige, aus zahllosen Zellen bestehende Massen, die mit einer so grofsen Menge lebender Wasser-

thiere angefüllt sind, daß es den Beobachter in Erstaunen setzt.

X. *Ueber einige Hauptpunkte in der Lehre von der strahlenden Wärme. Ein Schreiben von Hrn. Macedoine Melloni an den Herausgeber.*

Paris, 4. Dec. 1835

— Ich beehre mich, Ihnen die Abschrift einer Notiz zu übersenden, welche ich ganz kürzlich den Herausgebern des „*London and Edinburgh Philosophical Magazine*“ zugestellt habe, in Erwiderung auf einige Vorträge, die in der letzten Versammlung britischer Naturforscher, von den HH. Hudson und Powell gehalten worden sind. Da die von diesen geschickten Physikern erhobenen Erörterungen die Fundamental-Eigenschaften der strahlenden Wärme betreffen, so hat es mir nothwendig geschienen, uns vor allem über den Ausgangspunkt zu verständigen, damit nicht Thatsachen, die durch die Erfahrung vollkommen festgestellt sind, unaufhörlich in Zweifel gezogen werden. Die Wichtigkeit des Gegenstandes wird meine Bitte entschuldigen, die nachstehende Notiz in eins der nächsten Hefte Ihrer vortrefflichen Zeitschrift einzurücken.

Lange Zeit hat man geläugnet, daß die strahlende Wärme irdischer Abkunft durch klare starre und flüssige Körper einen unmittelbaren Durchgang finde, vielmehr hat man hartnäckig bei den Versuchen dieser Art nur eine Absorption seitens der den Wärmestrahlen ausgesetzten Körpern sehen wollen. Daher war es, seit ich Beobachtungen über den unmittelbaren Durchgang der

Wärme unternahm ¹⁾), mein Bemühen, dieselben ganz unabhängig zu machen von der eignen Erwärmung der zum Versuch genommenen durchsichtigen Platten, und dieß gelang mir auch durch einen sehr einfachen Kunstgriff, darin bestehend, daß ich zunächst die Erwärmung der Platte durch hinreichende Entfernung von der Wärmequelle möglichst verringerte, und dann die Wirkung dieser Platte auf das Thermoskop durch zweckmäßiges Abrücken dieses Instruments von der Platte *gänzlich unmerkbar* machte. Allein, um so zu verfahren, gebraucht man ein äußerst empfindliches Thermoskop, einen gut construirten Thermomultiplier; sonst übt die schwache Wärmestrahlung, die unmittelbare oder durchgelassene, in der Entfernung, in welcher sich das Instrument befindet, keine wahrnehmbare Wirkung aus. Uebrigens kann man sich bei Anstellung solcher Versuche immer überzeugen, ob die eben angezeigte Bedingung genau erfüllt sey. Ich habe dazu vier verschiedene Wege angegeben. Der folgende findet sich beschrieben in dem von Hrn. Biot der Pariser Academie erstatteten Bericht über die strahlende Wärme ²⁾); man wird sogleich ersehen, warum ich ihm den Vorzug vor den übrigen gegeben habe.

Gesetzt, die Wärmequelle, die durchsichtige Platte und der Thermomultiplier seyen in der richtigen Stellung, die durchsichtige Platte befinde sich also vor der Oeffnung in dem Metallschirm; dann wird eine gewisse Menge strahlender Wärme unmittelbar durch sie gehen, und eindringen in die cylindrische Hülle der Säule, die hinter dem Schirm in einigem Abstände aufgestellt ist, in

1) Die wichtigen Untersuchungen des Hrn. Verfassers sind vollständig mitgetheilt in diesen Annal. Bd. XXXV S. 112. 277. 383. 530. 559. P.

2) Dieser Bericht wird im 14. Bande der letzten Reihe der Memoiren der Academie gedruckt werden.

Richtung der Linie von der Wärmequelle zur Mitte der Oeffnung. Der Zeiger des mit der thermo-elektrischen Säule verbundenen Galvanometers wird sich in Bewegung setzen, und, je nach der Diathermanität der Substanz der Platte, mehr oder weniger stark abgelenkt werden. Nachdem man diese Ablenkung aufgezeichnet hat, rücke man die Säule ein wenig aus den unmittelbar durchgelassenen Wärmestrahlen, halte dabei aber immer die Oeffnung ihrer Hülle sorgfältig gegen die Lamelle gerichtet und ändere den Abstand derselben von letzterer nicht. Dann wird man die Ablenkung des Galvanometers allmählig kleiner, und zuletzt, wenn die Hülle der Säule ganz aus dem Kegel von ausfahrenden Wärmestrahlen fortgerückt ist, vollständig Null werden sehen. Diefes beweist mit der *höchsten Evidenz*, dafs die eigne Erwärmung der Platte hier keinen wahrnehmbaren Einfluss ausübt ¹⁾. Um die Kraft dieses Beweises noch mehr zu verstärken, kann man die Säule, während man sie aus der directen Richtung der Strahlen fortschiebt, der Platte um mehrere Centimeter nähern; kann auch die Platte um ihre verticale Axe drehen, so dafs sie mit ihrer Fläche auf die Oeffnung der aus dem Wärmekegel gerückten Säule gerichtet bleibt ²⁾, und dennoch wird man in dem ei-

nen

1) Ich habe immer auf Beweise dieser Art bestanden, da sie meiner Meinung nach *ganz unumgänglich* sind, um die Mehrzahl der zur *Wärme-Optik* (dafs mir dieser Ausdruck erlaubt sey) gehörigen Thatsachen aufser Zweifel zu setzen. So läfst sich, meines Bedünkens, aus den verschiedenen Versuchen über die Refraction und Polarisation der Wärmestrahlen nichts recht Gewisses schliessen, sobald nicht *vorher bewiesen* worden, dafs die Erwärmung der angewandten Platten oder Spiegel keinen Theil hat an den Wirkungen der refrangirten, reflectirten oder polarisirten Strahlen auf das Thermoskop, welches ihre Gegenwart darthun und die verschiedenen Grade ihrer Stärke messen soll.

2) Auch im Fall die Platte durch eigne Erwärmung auf die thermo-elektrische Säule wirkte, würde nämlich diese Wirkung seitwärts

nen wie in dem andern Fall nicht die mindeste Ablenkung am Galvanometer wahrnehmen.

Also ist durch diesen Versuch *in aller Strenge* bewiesen: daß ein Theil der von der Quelle ausgesandten Wärme *mit Beibehaltung ihres strahlenden Zustands* die Platte durchdringt, daß die durchgelassenen Wärmestrahlen sich hinter der Platte *nur allein in ihrer ursprünglichen Richtung fortpflanzen*, und daß die *ganze Wirkung*, welche, im Fall die Axe der Säule sich gerade hinter der Oeffnung des Schirms befindet, durch die von der Platte unmittelbar durchgelassene Wärme hervorgebracht wird.

Diese Art von Beweis ist unabhängig von der Beschaffenheit der Strahlen, und findet daher ihre Anwendung eben so gut auf dunkle wie auf leuchtende Wärmestrahlen.

Unter den verschiedenen Versuchen über die Wärmestrahlung, welche Hr. Hudson der *britischen Naturforscher-Versammlung* mitgetheilt hat, befindet sich einer, der im Grunde dem eben mitgetheilten ganz ähnlich ist, der aber in seinem Resultat wesentlich von ihm abweicht. Durch Fortrückung der Säule *seines Thermomultipliers* aus der Richtung der Wärmestrahlen, die ein Gefäß voll heißen Wassers aussandte, hat nämlich Herr Hudson gefunden, daß zwar der Zeiger des Galvanometers auf Null zurückging, sobald bei leerer Oeffnung das Instrument ganz aus dem Wärmekegel gerückt ward; allein er sagt, es hätte sich sogleich wieder eine sehr merkliche Ablenkung gezeigt, als die Oeffnung durch eine Platte von Glas, Steinsalz oder Alaun verschlossen wurde. Was soll man hieraus schliessen?

schwächer seyn als geradeaus, im Verhältniß des Sinus vom Winkel, den die von der Platte zur Säule gelangenden Strahlen mit der Ebene dieser Platte machen. Um diesem Einwurf zu begegnen, stellt eben Hr. Melloni die Platte senkrecht auf die von ihrer Mitte zur Mitte der Säule gezogene Linie. P.

Offenbar — daß der thermoskopische Apparat des Hrn. Hudson, und die Umstände, unter welchen er arbeitete, für das Studium des unmittelbaren Durchgangs der Wärmestrahlen durch starre Körper ganz unzweckmäfsig waren —; und dennoch führt dieser Physiker seine Resultate als Thatsachen an, die da beweisen, es gebe keinen unmittelbaren Durchgang der einfachen Wärme durch diese Klasse von Körpern. — Die Induction des Verfassers, wiewohl in zweifelhafter Form hingestellt, scheint mir nicht erlaubt.

Hr. Powell hat im Jahr 1825 einen sehr schönen Versuch angestellt, zum Beweise, daß das Verhältniß der Wärme-Absorption zwischen einer weissen und einer schwarzen Oberfläche nicht gleich ist für die directen Strahlen einer Quelle und die von einer Glasplatte durchgelassenen. Die von Hrn. Powell angewandten Wärmequellen waren eine Argand'sche Lampe und ein hell rothglühendes Eisen. Ich habe späterhin Gelegenheit gehabt, diese Thatsache zu bestätigen, und zu zeigen, daß sie nicht nur beim Glase stattfindet, sondern bei allen diathermanen Körpern, mit Ausnahme des Steinsalzes ¹⁾. Zur Erklärung dieser Erscheinung und der älteren Erfahrungen über den Wärmedurchgang nahm Hr. Powell i. J. 1825 an, daß die Flammen und die glühenden Metalle *zweierlei* Wärme, *leuchtende* und *dunkle*, aussenden, daß die erstere alleinig im Stande sey durch Glas zu dringen, die letztere aber von diesem ganz absorbirt werde. Derselbe glaubt noch heut, daß die *ganze Reihe meiner Versuche* durch diese Annahme erklärt werden könne; doch muß er sie ohne Zweifel modificiren, wenn er zugiebt, daß die Auffangung durch Glas und starre Körper überhaupt kein unterscheidendes Merkmal der dunkeln Wärme ist, da diese in gewissen Fällen jene Körper mit eben der Leichtigkeit durchdringt wie die leuchtendste Wärme.

1) S. Annal. Bd. XXXV S. 544.

Wenn Hr. Powell von den mit den seinigen analogen Beobachtungen sprechen will, d. h. von denjenigen, die mit der an einem Ende weiß und am andern schwarz angestrichenen Säule gemacht wurden, so bin ich seiner Meinung; allein ich weiche ganz von ihm ab, wenn er annimmt, daß die Hypothese von zwei Wärmen hinreiche alle auf den Durchgang bezüglichen That-sachen zu erklären. Ich will nur einige Resultate anführen, die mir entscheidend scheinen.

Wenn man eine gewöhnliche Glasplatte von 1 bis 2 Millimeter Dicke den durch ein schwarzes undurchsichtiges Glas gegangenen Wärmestrahlen einer Locatelli'schen Lampe aussetzt, darauf den unmittelbaren Strahlen einer bis 400° C. erhitzten Kupferplatte und endlich den Strahlen eines mit siedendem Wasser gefüllten Gefäßes — so findet man — daß im ersten Fall das Durchgelassene 0,70 bis 0,80 von der einfallenden Wärme beträgt, im zweiten 0,12 bis 0,15 und im dritten Nichts. Hier sind nun aber alle drei Strahlungen *gänzlich aus dunkler Wärme* zusammengesetzt, und dennoch ist ihre Durchgänglichkeit dermaßen ungleich, daß bei der dunkeln Wärme der Lampe fast alle einfallenden Strahlen durchgehen, während sie bei der Wärme des siedenden Wassers vollständig absorbirt werden. Es ist fast unnöthig hinzuzufügen, daß man andere Durchgänge haben werde, wenn man die Wärmequellen von anderen Temperaturen nimmt, als die angewandten.

Es giebt also *mehre Arten von dunkler Wärme*, wie auch unzweifelhaft mehre Arten von der Wärme, die für gewöhnlich das Licht begleitet. Mit anderen Worten: *Es giebt unzählig viele Wärmestrahlen*; dieß ist die Hauptfolgerung, welche ich aus der Gesammtheit meiner Versuche abgeleitet habe, und welche auch von den HH. Poisson, Arago und Biot in ihrem zuvor erwähnten Bericht angenommen worden ist.

**XI. Ueber die Reflexion der strahlenden Wärme;
von M. Melloni.**

(*L'Institut*, No. 130 p. 355.)

Durch die Untersuchungen von Leslie und Rumford weiß man, daß die Wärmestrahlen, je nach der Natur der reflectirenden Körper und der Politur ihrer Oberfläche, mehr oder weniger reichlich reflectirt werden. Allein wie verhält sich in einem einzelnen Fall die Menge der reflectirten Wärme zur Menge der einfallenden? Die Resultate, welche ich über den unmittelbaren Durchgang der strahlenden Wärme durch mehrere feste und flüssige Körper erhalten habe, erlauben diese Frage mit vieler Genauigkeit zu beantworten.

Fallen die Wärmestrahlen senkrecht auf eine diathermane Platte mit parallelen Flächen, so erleiden sie an der Vorderfläche eine gewisse Reflexion, dringen darauf in das Innere ein, werden daselbst zum Theil absorbiert, gelangen zur Hinterfläche, erleiden auch dort eine theilweise Reflexion, und treten endlich, mit Beibehaltung ihrer ursprünglichen Richtung, in die Luft. Nun giebt es gewisse Fälle, wo die innere Absorption ganz verschwindet, und wo also der Unterschied zwischen der einfallenden und der durchgelassenen Wärmemenge genau gleich ist dem Betrag der Reflexionen an den beiden Flächen der Platte. Diese Thatsache zeigt das Steinsalz in ihrer größten Einfachheit. Bekanntlich gestatten recht reine und wohl polirte Platten von dieser Substanz 0,923 der einfallenden Wärme den Durchgang, gleichviel, welche Dicke die Platten auch haben, und welchen Ursprungs die Wärmestrahlen auch sind, oder welche Modificationen dieselben zuvor beim Durchgang durch andere Platten erlitten haben mögen.

Um die Ideen zu fixiren, wollen wir zwei Steinsalzplatten betrachten, die erste zehn und die zweite ein Millimeter dick. Nach dem so eben Gesagten wird die durchgelassene Wärmemenge gleich seyn bei der dicken und bei der dünnen Platte; und wenn wir uns die erste dieser Platten in zehn Schichten getheilt denken, jede von einem Millimeter dick, so hat die Absorptionskraft der neun Schichten hinter der ersten keinen wahrnehmbaren Werth. Erleiden also die Strahlen irgend eine Absorption, so kann es nur bei dem Durchgang durch die erste Schicht geschehen. Nehmen wir für den Augenblick an, es sey der Fall. In dieser Hypothese werden die Molecüle, aus denen die erste, ein Millimeter dicke Schicht besteht, eine *Art von Sieb* bilden, welches alles zurückhält, was nicht vom Steinsalz vollständig durchgelassen werden kann, und die Menge der auf dem Wege durch eine oder die andere Platte verlorene Wärme, d. h. $1 - 0,923$ oder $0,077$ wird nun die Summe der absorbirten oder zurückgehaltenen Strahlen und die der an beiden Flächen reflectirten seyn. Gesetzt nun man fange die Wärmestrahlen der Quelle mit der einen Platte, z. B. der dünnen, auf und lasse die zu dieser austretenden Strahlen auf die zweite fallen, so wird die vorausgesetzte Absorption oder *Reinigung* (*épuration*) in der ersten stattfinden, und die zur zweiten Platte gelangenden Strahlen werden von dieser vollständig durchgelassen, abgerechnet das, was bei beiden Reflexionen verloren geht. Der Verlust, den diese Strahlen beim Durchgang durch die zweite Platte erfahren, würde also *nothwendig geringer* seyn als $0,077$. Allein die Erfahrung lehrt, daß auch von dieser Platte genau $0,923$ Wärme durchgelassen wird und $0,077$ verloren geht. Folglich findet beim Durchgang durch die erste Platte keine wirkliche Absorption statt, und die Menge $0,077$ drückt alleinig den Verlust aus, den die Wärmestrahlen durch die Reflexion an der Vorder- und Hinterfläche jeder Platte erlitten haben.

Da die Natur der strahlenden Quelle auf die Transmission des Steinsalzes keinen Einfluss hat, so ist klar, dass alle Wärmestrahlen denselben Verlust 0,077 durch die beiden Reflexionen am Eintritt und Austritt jeder Steinsalzplatte erleiden. Dasselbe kann man von den verschiedenen Strahlen, welche die nämliche Quelle aussendet, sagen. Denn der Verlust 0,077 ist noch constant für die Strahlen, welche zu allen der Wirkung irgend einer Wärmestrahlung ausgesetzten Gattungen von Platten ausfahren.

Leicht ist es nun, den Betrag einer jeden Reflexion zu erfahren. Zu dem Ende sey E die einfallende Wärmemenge und R der reflectirte Antheil; dann wird $1 - R$ der in die Platte eindringende Antheil seyn und $R(1 - R)$ das vom letzteren an der Hinterfläche Reflectirte; denn da die Absorption des Salzes Null ist, so wird die ganze Menge $1 - R$ zur Hinterfläche gelangen, und daselbst im Verhältniss $R : 1$ reflectirt werden. Die Summe der beiden reflectirten Mengen, hinzugefügt zur durchgelassenen Menge 0,923, muss gleich seyn der einfallenden Menge, die $= 1$ gesetzt wurde. Man hat also die Gleichung:

$$R + R(1 - R) + 0,923 = 1,$$

woraus:

$$R = 1 \pm \sqrt{0,923} = 1 \pm 0,9607.$$

Das obere Zeichen der Wurzelgröße führt zu einem ungereimten Resultat, und muss daher verworfen werden. Das an der Vorderfläche Reflectirte ist also $1 - 0,9607 = 0,0393$ von der einfallenden Einheit, und dieß ist auch der Antheil, welcher von der zur Hinterfläche des Steinsalzes gelangenden Wärmemenge reflectirt wird; um indess den absoluten Werth des bei der zweiten Reflexion Zurückgeworfenen zu erhalten, muss man 0,0393 statt R in dem Ausdruck $R(1 - R)$ substituiren, oder, einfacher, den Unterschied der Zahlen 0,077 und 0,0393 nehmen; dieß giebt 0,0377.

Will man nun wissen, ob die Wärmemengen, die von andern durchsichtigen Substanzen reflectirt werden, gleich sind den an der Oberfläche des Steinsalzes reflectirten, oder von ihnen abweichen, so braucht man nur zu erwägen, daß eine dicke Platte von Glas, Bergkrystall oder einer anderen durchsichtigen Substanz einen fast eben so großen Wärmedurchlaß giebt als eine andere Platte von gleicher Natur und wenig verschiedener Dicke. Nimmt man z. B. eine Glasplatte von 8 Millimeter und eine andere von 8,5 Millimeter Dicke, und setzt sie einzeln der Strahlung einer Locatellischen Lampe aus, so findet man keinen merklichen Unterschied zwischen den durchgelassenen Wärmemengen. Aus diesem Versuch folgt offenbar, daß die 0,5 Millimeter dicke Schicht, welche den Dicken-Unterschied der beiden Platten ausmacht, keine wahrnehmbare Absorption auf diejenigen Wärmestrahlen ausübt, die bereits 8 Millimeter von derselben Substanz durchdrungen haben. Lösen wir daher diese dünne Schicht von der dicken Platte ab, und setzen sie für sich den zur 8 Millimeter dicken Platte ausfahrenden Strahlen aus, so wird ein Theil reflectirt, und der *ganze* Rest durchgelassen werden, Die verloren gegangene Wärme ist *alleinig* der Effect der beiden Reflexionen. Macht man nun mit Sorgfalt einen solchen Versuch, so findet sich sehr nahe die Zahl 0,923 für die durchgelassene Wärmemenge, also 0,077 für die verloren gegangene. Diefs gilt nicht bloß für Glas, sondern auch für Bergkrystall, Alaun, Flußspath, Topas, Schwespath u. s. w., so daß, wenn man eine recht reine und wohl polirte dünne Platte von einer dieser Substanzen hinter einer dicken von derselben Substanz aufstellt, immer 0,923 durchgelassen werden und 0,077 verloren gehen.

Dieselben Zahlen sind überhaupt auch dann noch gültig, wenn man eine dünne Platte hinter einer dicken von anderer Natur aufstellt, sobald diese nur für die

directen Strahlen der Quelle weniger durchgänglich ist. So läßt eine dünne Bergkrystallplatte 0,923 von den Strahlen durch, die aus einem dicken Glase treten; und eine dünne Glasplatte gestattet von der zum Wasser oder Alaun ausfahrenden Wärme einen gleichen Antheil den Durchgang. Diese Wärme ist in dem Maafse gereinigt, dafs sie, nachdem sie eine ziemlich dünne Schicht durchdrungen hat, noch durch beträchtliche Dicken von Glas oder Bergkrystall gehen kann, ohne irgend eine Absorption darin zu erleiden. Sieben bis acht Millimeter dicke Platten von Glas oder Bergkrystall lassen, wenn sie den von einer ein bis zwei Millimeter dicken Wasser- oder Alaunschicht ausfahrenden Strahlen ausgesetzt werden, eben so gut 0,923 durch als Platten von der Dicke eines halben Millimeters.

Aus allem Diesen schliessen wir, dafs von den senkrecht auf die Oberfläche diathermaner Körper fallenden Wärmestrahlen ungefähr vier Hundertel reflectirt werden; und dies angenommen, sieht man sogleich, welchen Weg man einzuschlagen habe, um die von athermanen Körpern reflectirten Wärmemengen zu bestimmen. Zuvörderst beobachtet man nämlich die Wirkung des Wärmedurchgangs durch eine Steinsalzplatte bei senkrechtem Einfall der Strahlen einer constanten Wärmequelle auf die Flächen der Platte; hierauf neigt man die Platte gegen die einfallenden Strahlen. So lange die Neigung, vom Perpendikel gerechnet, nicht gröfser als 30° oder 35° ist, zeigt sich keine merkliche Abnahme in der durchgelassenen Wärmemenge. Der Betrag der Reflexion bei senkrechten Strahlen ist daher nahe gleich demjenigen bei Strahlen, welche einen Winkel von 55° bis 60° mit der reflectirenden Ebene bilden; lasse man nun auf die wohlpolirte Oberfläche einer sehr dicken Platte von Glas oder Bergkrystall unter einem Winkel von 55° bis 60° einen Bündel Wärmestrahlen fallen, und fange die reflectirten Strahlen mit der Säule des Thermomultipliers auf.

Nachdem man die vom Galvanometer angezeigte Wärmestärke aufgezeichnet hat, wiederhole man denselben Versuch mit der polirten Oberfläche eines athermanen Körpers, ohne an den beziehlichen Lagen der verschiedenen Theile des Apparats irgend etwas zu ändern; dadurch hat man eine zweite von der ersten verschiedene Wärmestärke. Der gesuchte Betrag der Reflexion am athermanen Körper wird offenbar gleich seyn der Zahl 0,0393 multiplicirt mit dem Verhältniß der beiden beobachteten Kräfte.

Folgendes sind die Mittelwerthe mehrer Vergleiche zwischen den von Bergkrystall und Messing reflectirten Wärmemengen:

Betrag der Reflexion am		Verhältniß beider.	Product der Zahlen 0,0393 und 11,3.
Bergkrystall.	Messing.		
3,15	35,63	11,3	0,44

Verringert man beim Bergkrystall den Einfallswinkel, gerechnet von der Oberfläche, so nimmt der Betrag der Reflexion zu, vor allem bei sehr kleinen Einfallswinkeln. Allein beim Messing ist diese Zunahme fast unmerklich; als ich den Einfallswinkel von 80° bis 20° verminderte, konnte ich bei diesem nur eine Zunahme von 0,04 bis 0,05 wahrnehmen. Die Concentration der Wärmestrahlen mittelst Metallspiegel, wie auch diese gestaltet seyn, wird daher die der durch Linsen von Steinsalz bewirkten, bei gleichem Querschnitt, immer bedeutend nachstehen. Konische Spiegel von polirtem Messing, an einem Ende der thermoelektrischen Säule angebracht, werden z. B. niemals mehr als ungefähr $\frac{5}{9}$ so viel wirken wie eine Steinsalzlense von gleichem Durchmesser mit der Oeffnung des Kegels.

XII. Polarisation der Wärme durch Turmaline; von Hrn. M. Melloni.

(*L'Institut*, No. 142 p. 25) ¹).

Die erste Schwierigkeit, welcher man begegnet, wenn man die Polarisation der Wärme durch Turmaline stu-

- 1) Dafs die Wärmestrahlen, die leuchtenden einer Flamme wie die dunkeln einer erhitzten Metallkugel, durch *Reflexion an einem Glasspiegel* polarisirbar seyn, hat bekanntlich Bérard im J. 1812 (*Mém. d'Arcueil*, T. III p. 25) zuerst angegeben. Die Richtigkeit dieser Angabe, so weit sie die dunkeln Wärmestrahlen betrifft, wurde indefs späterhin i. J. 1830 und 1831 von Hrn. Baden Powell bestritten (*Ann. Bd. XXI S. 311* und *Edinburgh Journ. of Science N. S., T. V p. 206*). Selbst Hr. Melloni vermochte nicht einmal die *leuchtenden* Wärmestrahlen einer Argand'schen Lampe durch *Turmaline* zu polarisiren. Bei der anerkannten Geschicklichkeit dieses letzteren Physikers mußte daher die bald darauf von Hrn. Forbes in Edinburgh gemachte widersprechende Beobachtung, dafs leuchtende wie dunkle Wärmestrahlen durch Turmalinē (wie durch Refraction) polarisirt würden, einigen Zweifel erwecken. Indefs sehen wir jetzt auch Hrn. Melloni zu demselben Resultat gelangen, und daher ist es nicht mehr wie billig Hrn. Forbes's ältere Ansprüche auf diese Entdeckung ehrend anzuerkennen. Hrn. Melloni gebührt jedoch das grofse Verdienst, diese Untersuchung auf Wärmestrahlen von verschiedener Diathermansie ausgedehnt, und dadurch gezeigt zu haben, weshalb bei Anwendung von Turmalinen in einigen Fällen eine Polarisation bewirkt wird oder zum Vorschein kommt und in andern nicht (wodurch, beiläufig bemerkt, die älteren Beobachtungen von Bérard, da bei ihnen gewöhnliche Thermometer, also in Glashüllen eingeschlossene Wärmemesser, angewandt wurden, etwas verdächtig werden). Die nun wohl nicht mehr zu bezweifelnde Polarisation der Wärme führt zugleich zu dem Schlufs, dafs die Wärme, wenigstens im Zustande der Strahlung, wie das Licht, aus Schwingungen, und zwar aus transversalen Schwingungen eines imponderablen Wesens bestehe (*S. Ann. Bd. XXXV S. 553*); und es

diren will, ist der geringe Wärmedurchlaß dieser Krystalle, ein Umstand, der, verbunden mit der gewöhnlichen Kleinheit derselben, das ausfahrende polarisirte Strahlensystem ungemein schwach und kaum durch die empfindlichsten Thermomultiplicatoren wahrnehmbar macht. Zwar kann man die auf die Turmaline einfallende Wärmemenge vergrößern, wenn man sie mittelst einer Steinsalzlinse concentrirt; allein alsdann erhitzen sich die Platten merklich und strahlen für sich viel Wärme aus. Es wird also nothwendig, das Thermoskop in eine große Entfernung zu stellen, um dasselbe dem störenden Einfluß dieser zweiten Wärmequelle zu entziehen, und dadurch fällt man dann wieder in die erste Schwierigkeit zurück; denn nachdem die Strahlen sich im Brennpunkt gekreuzt haben, divergiren sie wieder bedeutend, und werden dadurch in einem sehr kleinen Abstände von den Platten ungemein schwach.

Um diesen Strahlen ihren Parallelismus wieder zu geben und zugleich eine bedeutende Stärke zu verleihen, stellte ich hinter dem von der ersten Linse erzeugten Bilde eine zweite Steinsalzlinse von kürzerer Brennweite auf, und zwar genau um ihre Brennweite von dem Bilde entfernt. Die von ihr aufgefangenen divergirenden Strahlen traten dann parallel aus, und bildeten ein Bündel verdichteter Wärme, welches bei fernerer Fortpflanzung seine cylindrische Form behielt. Es ist sehr wichtig, die Turmaline nicht im gemeinschaftlichen Brennpunkt der beiden Linsen aufzustellen, sondern etwas näher an der zweiten, innerhalb deren Brennweite, denn, wenn sie, in Folge der Absorption eines Theils der auf sie gerich-

erhalten selbst dadurch die sinnreichen Ideen des Hrn. Ampère über die Fortpflanzung der Wärme in festen Körpern (Annal. Bd. XXVI S. 161) einen erhöhten Grad von Wahrscheinlichkeit. Uebrigens hat sowohl Hr. Forbes wie Hr. Melloni, seine Untersuchung fortgesetzt; die Resultate beider Physiker sollen in einem der nächsten Hefte mitgetheilt werden. P.

teten Strahlen ihre Temperatur erhöht haben, so wird die absorbirte und alsdann auf die zweite Linse strahlende Wärme nothwendig in divergirende Strahlen gebrochen, deren Wirkung in einer kleinen Entfernung bald ganz abnimmt, ohne auf den thermoskopischen Körper zu wirken, der auf diese Weise alleinig von denjenigen Strahlen afficirt wird, die von der directen Transmission herrühren und durch die zweite Linse parallel gemacht sind. Mittelst dieses einfachen Kunstgriffs gelingt es, durch sehr kleine Turmalinplatten einen Bündel Wärmestrahlen von fast gleicher Dicke mit dem Querschnitt der ersten Linse gehen zu lassen, und man benutzt so alle ausfahrenden Strahlen, und zwar diese Strahlen allein, rein, ohne die geringste Beimengung der von der Erhitzung der Platten herrührenden Wärme. Durch Verknüpfung einer Linse von zwei Zoll Durchmesser und drei Zoll Brennweite mit einer Linse von 14 Linien erhielt ich von den Turmalinen ausfahrende Strahlenbündel, welche den Zeiger des Thermomultiplikators, ein Meter entfernt von der kleinen Flamme einer Locatellischen Lampe mit Reflector, mehrentheils um 60° bis 80° ablenkten.

Folgendes sind die Resultate, welche ich erhielt, als ich nach einander viele Turmaline paarweis mit parallelen und gekreuzten Krystallaxen den Wärmestrahlen dieser Lampe aussetzte, nachdem sie durch das angezeigte Verfahren verstärkt worden waren.

Die Polarisation, d. h. das Verhältniß der bei paralleler und rechtwinkliger Stellung der Axen jeden Paares durchgelassenen Wärmemengen, ist nach der Beschaffenheit der Turmaline beträchtlich verschieden; es schwankt von 3 oder 4 Hunderteln bis zu 22 Hunderteln. Den größten Unterschied geben die gelben, falben oder violetten Turmaline; dann kommen die braunen, blauen und grünen. Blaue Turmaline, die das Licht wenig polarisiren, geben zuweilen eine größere Wärmepolarisation als

die grünen, welche die Lichtstrahlen einer Flamme beinahe vollständig auslöschen.

Fängt man die Wärmestrahlen *vor* oder *nach* ihrer Polarisirung mit Platten von verschiedenen Substanzen und verschiedener Dicke auf, und mißt den Betrag der Polarisirung der durchgelassenen Strahlen, so ergeben sich in diesem, bei steter Anwendung eines und desselben Paares von Turmalinen, bedeutende Verschiedenheiten. Nehmen wir zunächst als Beispiel zwei Turmaline, die mir von Hrn. Biot geliehen wurden. Der eine ist violett, der andere falb. Den directen Strahlen der Quelle ausgesetzt, polarisiren sie 21 von 100. Die Dazwischensetzung einer etwa 3 Millimeter dicken Gypsplatte, bringt den Zeiger von 21 auf 37; eine eben so dicke Platte von weinsaurem Kali-Natron bringt ihn auf 45, Wasser auf 54 und Alaun auf 90°. Gewöhnliches Glas von gleicher Dicke läßt den Zeiger in seinem natürlichen Zustand, und eben so verhält sich rothes, orangefarbenes, gelbes, blaues, indigfarbenes, violettes Glas. Durch Kupferoxyd grün gefärbtes Glas, so wie schwarzes undurchsichtiges Glas vermindert dagegen die Menge der polarisirten Wärme, reducirt sie auf 5 bis 6 Hundertel. Bei jeder Substanz nimmt die die Polarisirung verstärkende oder vermindernde Wirkung mit der Dicke zu. So bringt eine Wasserschicht von 0,7 Millimeter Dicke den Zeiger auf 36°, während eine 6 Millimeter dicke Schicht derselben Flüssigkeit ihn auf 65° bringt. Grünes oder schwarzes undurchsichtiges Glas, welches bei 0,5 Millimeter Dicke die Polarisirung auf 12° bis 15° verringert, bringt sie andererseits bei einer Dicke von 4 Millimeter auf 2° bis 3° herab.

Wenn man statt des betrachteten Turmalinpaares ein Paar grüner Turmaline anwendet, so bringen die in die Bahn der Wärmestrahlen eingeschalteten Platten ganz andere Wirkungen hervor. Denn die Platten von grünem und schwarzem undurchsichtigen Glase, welche die von

dem ersten Turmalinpaar bewirkte Polarisation so beträchtlich schwächten, sind nun ganz ohne Wirkung, und das klare farblose Glas läßt die Polarisation nicht mehr ungeändert, sondern vermindert sie bedeutend.

Bei einem Paare grügelber Turmaline, welche direct 13 von 100 Wärmestrahlen polarisiren, brachte die Dazwischensetzung eines zolldicken Glases den Zeiger auf 5° herab; und bei einem anderen Paare dunkelgrüner Turmaline, welche das Licht einer Flamme vollständig auslöschen und 7 von 100 Wärmestrahlen polarisiren, bewirkte die Dazwischenkunft einer 2 bis 3 Millimeter dicken Platte gewöhnlichen Glases eine solche Verringerung, daß bei Wärmemengen, welche am Galvanometer eine starke Ablenkung hervorbrachten, keine Spur von Polarisation wahrzunehmen war. Dasselbe Turmalinpaar, in den beiden Hauptrichtungen seiner Krystallaxen den Strahlen einer Argand'schen Lampe ausgesetzt, gab ebenfalls eine un wahrnehmbare Wärmepolarisation, in dem der Glascylinder der Lampe die Stelle der dazwischengesetzten Platte vertrat.

Mithin giebt es Umstände, in denen die strahlende Wärme nicht merklich von Turmalinen polarisirt wird, und dagegen andere, wo eine fast vollständige Polarisation derselben stattfindet.

Um sich eine richtige Idee von diesen eigenthümlichen Veränderungen zu machen, muß man bedenken, daß dieselben nothwendig verwickelte Erscheinungen sind, bei denen die Menge der polarisirten oder polarisirbaren Wärme dem Einfluß der von der Wärmefluth (*flux calorifique*) durchdrungenen Schirme unterworfen ist, einem Einfluß, der außerordentlich verschiedenartig ist nach der Natur der Substanzen, aus denen die Schirme bestehen. Da nun bei diesem durch die Transmission verschiedenartig modificirten Strom (*flux*) der polarisirte Antheil Wärme nicht gleich ist, so scheint sich daraus als unmittelbare Folgerung zu ergeben, daß die verschiede-

nen Strahlen, welche die Elemente des gesammten Stroms (*flux*) ausmachen, eine verschiedene Fähigkeit für die Polarisation besitzen.

Allein, zieht man die Wirkungsweise der Turmaline auf das Licht in Erwägung, so bietet sich eine andere Erklärung dar, die mehr mit den bekannten Gesetzen der Optik im Einklang steht. Wenn ein natürliches Lichtbündel senkrecht in eine parallel mit der Krystallaxe geschnittene Turmalinplatte eindringt, so wird dasselbe zunächst durch die Doppelbrechung getheilt in zwei Strahlen von fast gleicher Stärke und gegen einander rechtwinkliger Polarisation; allein so wie diese Strahlen tiefer eindringen in die Substanz der Turmaline, erleiden sie eine sehr ungleiche Absorption; es wird nämlich der ordentlich gebrochene weit stärker absorbiert, so daß jenseits einer gewissen, oft sehr geringen Dicke der außerordentliche Strahl sich allein mit der ihm eigenthümlichen Polarisationsrichtung zeigt. Es ist also die ungleiche Absorption dieser beiden Bündel, vermöge welcher die Polarisationsphänomene sich bei den Turmalinplatten zeigen. Wenn die Substanz des Turmalins auf jeden der Strahlen mit gleicher Intensität einwirkte, würden beide Strahlen mit einander gemengt austreten und alle Eigenschaften des gewöhnlichen Lichtes darbieten. Hr. Biot, dem man die Entdeckung der Polarisation durch Turmaline verdankt, hat diese Theorie durch eine große Zahl von Versuchen erwiesen.

Gesetzt nun alle Wärmebündel, aus denen die Wärmefluth der Flamme besteht, erleiden, wie das Licht, beim Eintritt in eine Turmalinplatte eine vollständige Polarisation, und jeder zerfalle in zwei gleich starke und gegen einander rechtwinklig polarisirte Strahlen. Nehmen wir überdies an, daß die *Ungleichheit* der von der Substanz der Turmaline auf die beiden Strahlen ausgeübten Absorption mit den verschiedenen Wärmebündeln variire, daß sie für gewisse Bündel sehr groß, schwach

oder Null dagegen für andere sey, so ist klar, daß die ersteren vollständig nach einer Ebene polarisirt zum Turmalin hinaustreten, die letzteren aber mehr oder weniger nach beiden rechtwinkligen Ebenen polarisirt seyn, und folglich den Anschein einer unvollständigen oder ganz fehlenden Polarisation darbieten werden. Nimmt man mittelst Dazwischensetzung von Platten gewisse Wärmestrahlen fort, so werden die Anzeigen von Polarisation mehr oder weniger merkbar werden, je nachdem die Substanz, aus welcher die Platte besteht, von gegebenen Bündeln Strahlenpaare absorbiert, die mehr oder weniger ungleich absorbierbar sind von den Turmalinen. Das polarisirende Turmalinsystem übt auf sich selbst eine analoge Wirkung aus, wie die andern Platten, d. h. es theilt nicht bloß zuvörderst jedes Bündel in zwei gleich starke und ungleich absorbierbare Theile, sondern es vernichtet einige Bündelarten und die daraus entspringende Strahlenpaare gänzlich. Variirt nun die vernichtete Wärme von einem Turmalin zum andern, wie es, nachdem was man bei allen andern Substanzen beobachtet, natürlich ist anzunehmen, so enthält die durchgelassene Wärmefluth Bündel, deren Theile von den beiden das polarisirende System ausmachenden Platten mehr oder weniger ungleich absorbiert werden. Daraus dann der Unterschied, den man bei verschiedenen Turmalinpaaren in der Polarisation bemerkt.

Nach dieser Betrachtungsweise würde also die schwache Polarisation der Wärme in den Turmalinen nicht wirklich, sondern scheinbar seyn, und alle die Wärmefluthen, welche zu Platten, bestehend aus verschiedenen Substanzen, hinaustreten, und durch die Turmaline so ungleich polarisirt werden, könnten fähig gemacht werden, einen gleichen Grad von Polarisation zu erleiden, wenn sie Verfahrensarten, die unabhängig von der Absorption der Mittel wären, unterworfen würden.

Es folgt also aus dem Vorhergehenden, daß die
Wär-

Wärmestrahlen, seyen sie leuchtend oder dunkel, ganz oder theilweis durch die Doppelbrechung polarisirbar sind. Allein sind sie alle es gleich stark und vollständig, wie die aus einer Alaunplatte tretenden, oder ist diese Fähigkeit zur vollständigen Polarisation nur einigen unter ihnen eigen? Das sind Fragen, die ich durch neue Versuche zu beantworten bemüht seyn werde.

XIII. *Ueber die voltasche Elektricität, über die die chemischen Actionen begleitende Elektricität, und über die Eigenschaften, durch welche die Elektricitäten verschiedenen Ursprunges sich von einander unterscheiden. Schreiben an Hrn. Arago von Hrn. August de la Rive.*

(*Comptes rendus hebdomadaires des Séances de l'Acad. des Sciences*, 1835, p. 312) ¹⁾.

— Als ich die Abhandlung, welche ich vor etwa einem Jahre im Institute über die voltasche Elektricität vorgelesen habe, für die *Annales de chimie* in's Reine schreiben wollte, gelangte ich zu einigen Resultaten, die mir neu schienen. Ich übersende Ihnen hier dieselben, und bitte, die Güte zu haben, sie der Academie mitzutheilen, falls Sie dieselben dazu für würdig halten. —

Vielleicht erinnern Sie sich, dafs unter den Gegenständen, welche ich in der erwähnten Abhandlung behandelte, sich einer befand, auf den ich hauptsächlich Werth legte, der nämlich, dafs bei dem blofsen Contact

1) Diese wöchentlichen Berichte werden auf Beschluß der Academie seit August vorigen Jahres durch die beiden beständigen Secretäre (gegenwärtig die HH. Arago und Flourens) herausgegeben.

zweier heterogenen Körper keine Elektricitätserregung stattfindet. Indefs giebt es doch, muß ich bekennen, einige Fälle, wo es, sobald man den Contact ausschließt, schwer hält, die Ursache der entwickelten Elektricität nachzuweisen. Diefs ist besonders der Fall, wenn *Manganhyperoxyd* und *Platin* mit einander in Berührung gesetzt werden. Bei dem Contact dieser beiden Körper geht bekanntlich die positive Elektricität zum Platin und die negative in den Finger oder sonstigen feuchten Körper, mit welchem man das Manganhyperoxyd berührt. Durch sorgfältiges Studium des Vorgangs bei diesem Versuch habe ich mich nun überzeugt, daß die Elektricitätserregung von einer, in diesem Fall auf das Manganhyperoxyd ausgeübten chemischen Wirkung herrührt. Wahrscheinlich besteht diese Action in einer schwachen Desoxydation, begleitet von der Bildung eines Hydrats; mit destillirtem Wasser ist sie sehr schwach, stärker, jedoch in verschiedenen Graden, mit sauren und alkalischen Lösungen, oder mit den Fingern, deren Feuchtigkeit immer etwas sauer oder alkalisch ist. Um zu erweisen, daß man die Elektricitätsanzeigen dieser Action, und nicht dem Contact des Hyperoxyds mit dem Platin zuschreiben müsse, habe ich statt des Platins eine dünne Holzplatte genommen, so trocken als möglich, da sie sonst nicht mehr leitet. Ich legte diese auf den Deckel des Condensators und auf sie wiederum das Hyperoxyd; wenn ich alsdann das letztere entweder mit dem Finger oder mit einem in eine saure oder alkalische Lösung getauchten Papier berührte, erhielt ich am Condensator sehr deutliche Anzeigen von positiver Elektricität. Um die negative zu sammeln, machte ich den umgekehrten Versuch; ich legte auf den Condensatordeckel eine Platinplatte, auf diese ein Stück feuchten Papiers, auf letzteres wiederum das Hyperoxyd, und berührte nun dieses entweder mit dem Holz oder einem recht trocknen Finger. Dann lud sich der Condensator mit negativer Elektrici-

tät. Es ist wohl unnöthig zu bemerken, daß der Contact zwischen dem Platin und dem Condensatordeckel für die Elektrizitätserregung gar nichts bedeutet, und daß sie vielmehr, rührte sie hievon her, hätte entgegengesetzter Art seyn müssen. Es folgt also aus dem Vorhergehenden, daß die von den feuchten Körpern auf das Manganhypoxyd ausgeübte chemische Action (welche wahrscheinlich in allen Fällen wesentlich desoxydirend ist) Elektrizität erregt, nach dem Gesetz, daß die negative Elektrizität in den angreifenden feuchten Körper übergeht, und die positive in dem Hypoxyde bleibt, von wo sie in die dasselbe berührenden, nicht angreifenden Körper übergeht.

Es ist mir geglückt, die aus den Anzeigen des Condensators gezogenen Folgerungen mittelst des Galvanometers zu bewahrheiten. Mit dem einen Ende des Galvanometers verband ich eine Platinplatte, mit dem andern ein Stück Manganhypoxyd, und tauchte darauf beide entweder in Wasser, oder in eine saure oder alkalische Lösung. Es entstand ein Strom, bei welchem das Hypoxyd beständig die Rolle des negativen Elementes spielte, d. h. bei welchem von diesem aus die negative Elektrizität in die Flüssigkeit ging, von dieser in das Platin, und so durch den Galvanometerdraht zurück in das Hypoxyd. Die Intensität des Stroms hing wesentlich von der Natur der zwischen die Elemente des Paares eingeschalteten Flüssigkeit ab, und sie war bei der Chlorwasserstoff- und Salpetersäure sehr stark. Bekanntlich giebt die erste dieser Säuren durch ihre Einwirkung auf das Hypoxyd unter Reduction desselben zu einer Entwicklung von Chlor Veranlassung; und bei Anwendung von Salpetersäure sieht man Sauerstoffblasen entweichen, weil sich salpetersaures Manganoxydul bildet. Das Ammoniak gab auch zu einem ziemlich starken Strom Veranlassung, und es bildete sich ein gelblicher Körper, vermuthlich ein Hydrat von einem Suboxyd. Eine Thatsache.

che, welche beweist, daß das Manganhyperoxyd durch das Wasser eine Veränderung erleidet, ist die, daß wenn es einige Zeit in dieser Flüssigkeit gelegen, und man es dann mit Platin und verdünnter Salpetersäure zu einer Kette verbindet, es im ersten Moment die Rolle eines positiven Elementes spielt, weil sich sogleich ein Nitrat bildet; so wie aber die obere, durch die längere Einwirkung des Wassers veränderte Schicht durch die Salpetersäure fortgenommen worden ist, wird das Hyperoxyd negativ, weil es, um sich mit der Salpetersäure verbinden zu können, eine Desoxydation oder eine Umwandlung in Hydrat erleiden muß.

Ich will Sie nicht mit dem Detail meiner übrigen Beobachtungen über das Manganhyperoxyd ermüden. Hr. Becquerel, dem ich vor Kurzem bei seinem Aufenthalt in Genf die oben erwähnten Versuche mittheilte, sagte mir, er habe beobachtet, daß man, wenn man krystallisirtes Manganhyperoxyd mit Platin und destillirtem Wasser zur Kette verbinde, eine mehr oder weniger beträchtliche Zeit warten müsse, ehe der Strom merklich werde; es scheint, als lade sich das Hyperoxyd und gebe, im Moment des Schließens der Kette, zu einem instantanen Strome Anlaß. In der That habe ich bemerkt, daß die Wirkung mit regelmässigen Krystallen von Manganhyperoxyd weit weniger deutlich ist als mit nicht oder verworren krystallisirten Stücken. Diefs rührt daher, daß die chemische Wirkung auf erstere weit schwächer ist, wovon ich mich direct überzeugt habe. Da indess das krystallisirte Hyperoxyd ein sehr schlechter Leiter ist, so können sich die sehr kleinen Elektricitätsmengen, welche durch die ungemein schwache aber anhaltende chemische Wirkung erregt werden, anhäufen, ohne daß eine Wiedervereinigung der beiden Principien stattfindet, und so also nach Verlauf einer gewissen Zeit merkbar werden. Derselben Ursache muß man die verhältnißmässig intensiveren Wirkungen zuschreiben, zu denen das Hyper-

oxyd auf dem Condensator Anlaß giebt, selbst wenn es nur einer sehr schwachen chemischen Action ausgesetzt ist; seine unvollkommene Leitungsfähigkeit, im krystallisirten wie im nicht krystallisirten Zustande, verhindert die unmittelbare Wiedervereinigung der beiden Elektricitäten, von denen durch die chemische Action die eine in den angreifenden Körper, die andere in das Hyperoxyd übergeführt wird; während diese Wiedervereinigung in sehr bedeutendem Maasse stattfindet, sobald das Metall das Angegriffene ist.

Beim Nachdenken über die verschiedenen Erscheinungen, welche mir die chemische Einwirkung der Flüssigkeiten auf Manganhyperoxyd und andere Mineralien derselben Gattung dargeboten hat, bin ich darauf geführt worden, die Elektricitätserrregung, welche die chemischen Wirkungen überhaupt begleiten, näher zu untersuchen. Ich fragte mich insbesondere, ob man nicht, besser wie es vorher geschehen, die Gesetze dieser Erregung feststellen könne, und ich glaube in dieser Beziehung zu einigen Resultaten gelangt zu seyn, die mir nicht ohne Interesse scheinen.

Bisher begnügte man sich zu sagen, daß bei einer Kette, gebildet aus zweien Metallen und einer Flüssigkeit, das stärker angegriffene Metall das positive in Bezug auf das andere sey, d. h. daß von den beiden elektrischen Strömen, welche durch die Wirkung der Flüssigkeit auf die zwei Metalle erregt werden und in entgegengesetzter Richtung circuliren, der stärkere, und folglich der, welcher die Richtung des resultirenden Stroms bedingt, von dem am meisten angegriffenen Metalle ausgehe. Allein, was heißt es, ein Körper werde mehr angegriffen als ein anderer? Handelt es sich von zwei Platten eines und desselben Metalls, eingetaucht in eine und dieselbe Flüssigkeit, so gebe ich zu, daß die, welche der Flüssigkeit eine größere Oberfläche darbietet, als die stärker angegriffene betrachtet werden könne. Allein

wenn die Platten verschieden sind, oder wenn sie, bei gleicher Natur, von verschiedenen Flüssigkeiten angegriffen werden, wie kann man da die grössere oder geringere Stärke der chemischen Actionen mit einander vergleichen? Ich behaupte sogar, dafs, wenn man mit den Worten: *mehr oder weniger angegriffen*, die Idee verbindet, es handle sich blofs um die Lebhaftigkeit oder Schnelligkeit der chemischen Action, dann das oben angezeigte Gesetz nicht mehr richtig sey. So ist Zink in reinem Wasser positiv gegen das in Salpetersäure getauchte Kupfer, und dennoch wird das Kupfer in diesem Fall weit stärker angegriffen als das Zink. Seit längerer Zeit fühlte ich die Nothwendigkeit eines weniger unbestimmten und richtigeren Gesetzes als das oben angeführte. Folgendes scheint mir zweckmäfsiger als jenes; wenigstens unterwerfe ich es Ihrem Urtheile.

Allemaal wenn eine chemische Verbindung zwischen zwei Atomen eintritt, wird ein elektrischer Strom erregt, dessen Intensität von der Natur der beiden Atome abhängt. Allemaal wenn eine chemische Zersetzung, also eine Trennung zweier Atome stattfindet, wird gleichfalls ein elektrischer Strom erzeugt, und zwar ein eben so intensiver, als aus der Vereinigung beider Atome entspringt; allein dieser Strom hat entgegengesetzte Richtung. Die Intensität des bei einer Verbindung oder Zersetzung erregten Stroms ist genau proportional dem Verwandtschaftsgrade zwischen den beiden Atomen, deren Vereinigung oder Trennung diesen Strom hervorgerufen hat. Indem ich hier von Strömen spreche, schliesse ich keineswegs die Spannungs-Elektricität aus, die dann auftritt, wenn der Versuch so angestellt wird, dafs kein Strom zu Stande kommen kann; diese Spannungs-Elektricität folgt, was ihre Natur betrifft, denselben Gesetzen wie der Strom, was seine Richtung anlangt.

Die Versuche, die mich zu eben genanntem Gesetze geführt haben, wurden mittelst eines sehr einfachen Gal-

vanometers angestellt. An einem Ende dieses Galvanometers war eine Platinplatte befestigt, an dem andern eine Zange von demselben Metall; in welche folweise die zu prüfenden starren Substanzen eingesteckt wurden. Die Platinplatte und die in der Zange befestigte Substanz wurden zur Bildung einer Kette in eine Flüssigkeit getaucht. Die Richtung des Stroms ward bedingt durch die mehr oder weniger beträchtlichen elektrischen Effecte der verschiedenen chemischen Actionen zwischen der Flüssigkeit und der Substanz, welche so, in Bezug auf das Platin, bald die Rolle eines positiven Elements, bald die eines negativen spielte.

Selten ist die chemische Action zwischen einem starren und einem flüssigen Körper eine einfache. Bei der Wirkung von gesäuertem Wasser auf ein Metall hat man z. B. gleichzeitig eine Oxydation des Metalls, folglich Bildung einer Verbindung, und eine Zersetzung des Wassers. Die Verbindungen werden also meistens von Zersetzungen begleitet, deren elektrischer Effect den der Verbindungen, je nach den Umständen, mehr oder weniger steigert oder schwächt. Beim angeführten Beispiele von einem durch gesäuertes Wasser angegriffenen Metall hängt der elektrische Zustand, der negative des Metalls und der positive der Flüssigkeit, nicht bloß von der Oxydation des Metalles ab, sondern auch von der Zersetzung des Wassers. Geschehen diese beiden Actionen getrennt, statt vereint, so würden sie, vermöge der Anstellungsweise des Versuchs, dahin streben, einen Strom von gleicher Richtung zu entwickeln. Die negative Electricität wird nämlich bei der Zersetzung des Wassers vom Sauerstoff fortgeführt, und strebt sich daher an der Seite anzuhäufen, wohin dieser sich begiebt, d. h. an dem angegriffenen Metall; andererseits wird sie durch die Oxydation des Metalles ebenfalls zu diesem hingeführt, und mithin wirken die beiden Actionen in Uebereinstimmung. Allein sehr oft geschieht es auch, daß die Effecte, statt

einander zu unterstützen, einander entgegenwirken, und alsdann hängt die Richtung des Stroms von demjenigen ab, welcher der stärkere ist. Ein Oxyd, in der Platinzange befestigt und in Chlorwasserstoffsäure getaucht, wird zersetzt; es wird ein Chlorid gebildet, es wird Wasser gebildet und Oxyd desoxydirt; und diese beiden letzteren Actionen erregen einen Strom von entgegengesetzter Richtung mit dem, welcher die Bildung des Chlorids veranlaßt. Im Allgemeinen überwiegt der erstere dieser Ströme den letzteren, wenigstens ist dies der Fall, wie ich mich überzeugt habe, beim Blei-, Zinn-, Wismuth-, Bariumoxyd u. s. w. Die Bildung des Chlorsilbers schien mir dagegen einen stärkeren Strom zu erregen, als die Desoxydation des Silberoxyds. Ist diese Ausnahme Folge der Unlöslichkeit des Chlorids und der großen Verwandtschaften zwischen seinen Bestandtheilen? Chlortüre, wie *Quecksilberchlorür*, geben bei Zersetzung durch Salpetersäure einen resultirenden Strom, welcher durch seine Richtung anzeigt, daß der partielle Strom, welcher aus der Oxydation des Metalles entspringt, stärker ist als der, zu welchem die Zersetzung des Chlorürs und die Bildung der Chlorwasserstoffsäure Anlaß geben.

Die Schwefelmetalle geben bei ihrer Zersetzung durch Säuren im Allgemeinen einen schwächeren Strom, als die Bildung eines Oxyds oder Oxydsalzes hervorruft; auch spielen sie in einer Säure gegen Platin die Rolle des positiven Elements. Wird das Sulfid zersetzt, ohne daß ein Oxyd sich bildet, so spielt es die Rolle des negativen Elements; der einzige Strom, der dann statt hat, besitzt gleiche Richtung mit dem, welcher jede Zersetzung begleitet.

Ich bemühe mich jetzt, durch Anwendung möglichst reiner chemischer Producte, möglichst viele analoge Resultate zu sammeln. Alle von mir bisher angestellten Versuche, deren Anzahl schon bedeutend ist, stimmen mit dem oben aufgestellten Satze überein. Ueberdies

haben sie mich chemische Actionen kennen gelehrt, in Fällen, wo man deren Daseyn früher nicht ahnete. Das Galvanometer scheint mir daher ein köstliches Instrument für den Chemiker zu werden, nicht blofs als äufserst empfindlicher Anzeiger einer jeden chemischen Action, sondern auch weil es den Grad der Verwandtschaft, welche die verschiedenen Atome vereinigt, mit vollkommener Genauigkeit angiebt.

Diese innige Verknüpfung zwischen der Kraft, welche wir *chemische Verwandtschaft* nennen, und der, welche wir mit dem Namen *Elektricität* belegen, scheint mir immer mehr und mehr zu beweisen, dafs beide nur verschiedene Formen einer und derselben Kraft sind, sehr wahrscheinlich darin bestehend, dafs jedes materielle Atom die Eigenschaft besitzt, den Aether in gewisse Schwingungen zu versetzen. Welche Conjecturen man indefs auch über die Natur dieser Kräfte machen möge, so ist es doch unmöglich, ihre Fast-Einerleiheit zu verkennen, vor allem wenn man sieht, wie ein Strom, der, beim Durchgang durch einen Körper, denselben zersetzt, durch eine analoge, aber auf andere Weise hervorgerufene Zersetzung in derselben Richtung hervorgerufen werden kann. Bei allen diesen Erscheinungen giebt es eine Verkettung von Ursachen und Wirkungen, welche man nicht zu erklären vermag, wenn man sie nicht auf eine einzige Ursache zurückführt, deren Wirkungen sich, je nach den Umständen, unter denen sie erzeugt werden, in verschiedenen Gestalten äufsern.

Ich kann nicht schliesen, ohne nicht noch zu bemerken, dafs der aufgestellte Satz nicht verwechselt werden darf mit dem von den HH. Faraday und Matteucci ¹⁾ gefundenen Gesetz, dafs nämlich die Oxyda-

¹⁾ Dafs Hr. Matteucci hier nur mit Unrecht neben Hrn. Faraday genannt werden könne, ist bereits früher (Ann. Bd. XXXV S. 260) hinlänglich gezeigt worden. Was würde wohl in Frankreich geschehen, wenn dort die Faraday'sche Entdeckung ge-

tion eines chemischen Aequivalents von verschiedenen Metallen eine gleiche Gesamtmenge von Elektricität oder wenigstens einen gleichen elektro-chemischen Effect hervorbringt. Wenn aequivalente Mengen verschiedener Metalle eine Oxydation erleiden, findet eine Verbindung gleicher Anzahl Atome statt, und folglich Erzeugung einer gleichen Anzahl von Strömen. Allein diese in Anzahl gleichen Ströme sind bei weitem nicht gleich an Intensität; jeder Physiker weiß z. B. daß die Oxydation eines Zinkatoms einen stärkeren Strom erzeugt, als die eines Kupferatoms. Allein es scheint mir, bei chemischen Zersetzungen, die Größe des Effects nur von der Anzahl, und nicht von der individuellen Intensität der Ströme bedingt zu werden, so daß, wenn die Anzahl die nämliche ist, der Effect constant bleibt, wie groß auch die Intensität seyn mag. Indefs giebt es Fälle, selbst bei den elektro-chemischen Effecten, wo diese Intensität, unabhängig von der Anzahl, von Einfluß ist, in dem Sinne nämlich, daß kein Effect statthaben kann, wenn nicht die individuellen Ströme eine gewisse Intensität besitzen, welche von der Natur der sich verbindenden Elemente abhängt. Diefs geht aus einer großen Zahl von Versuchen der HH. Becquerel und Faraday hervor.

Man muß also bei der Elektricitäts-Erregung durch chemische Actionen unterscheiden die Zahl der erzeugten Ströme und die Intensität, oder, um mich allgemeiner auszudrücken, den individuellen Charakter eines jeden. Innerhalb einer gegebenen Zeit hängt die Zahl ab von der der chemischen Action unterworfenen Quantität von Materie, von der Schnelligkeit und Leichtigkeit dieser Action; man kann sie, wie gesagt, als proportional betrachten der Anzahl der chemisch verbundenen Atome. Die Intensität oder der individuelle Charakter jedes Stroms hängt von der relativen Natur der verbundenen oder ge-

macht worden und ein Deutscher dieselbe ein Jahr hernach für sich in Anspruch nehmen wollte? P.

trennten Atome ab. Allein, welchen Antheil an der Erzeugung eines Effects hat die Anzahl und die Intensität der Ströme? — Diefs läßt sich noch nicht scharf beantworten; genaue und zahlreiche Versuche allein können hierüber entscheiden. Nur scheint es mir möglich, innerhalb gewisser Gränzen, eine Verringerung in der Intensität der Ströme durch eine Vermehrung ihrer Anzahl zu compensiren. Wiewohl z. B. der Strom, welcher aus der Oxydation von Kupfer erfolgt, eine geringere Intensität besitzt, als der aus der Oxydation des Bleis entspringende, so kann man doch, wenn man die Anzahl der sich in einer gegebenen Zeit verbindenden Kupferatome, und folglich die Anzahl der erzeugten Ströme beträchtlich vermehrt, einen Gesamtstrom erhalten, stärker als der, welcher in derselben Zeit aus der Oxydation einer weniger grossen Menge Blei entspringt. Diefs geht aus einem Versuch hervor, den ich schon vor mehreren Jahren angestellt habe, und bei welchem das Blei in concentrirter Salpetersäure negativ ist gegen Kupfer, während es in der sehr verdünnten Säure positiv ist. Wenn man aber statt des Bleies Zink anwendet, findet diels nicht mehr statt. Wie zahlreich die aus der Oxydation des Kupfers entspringenden Ströme auch sind, so können sie an Intensität doch nicht die minder zahlreichen übertreffen, welche aus der Oxydation des Zinks entstehen.

In dem Vorhergehenden habe ich unter Intensität des Stroms immer den mehr oder weniger beträchtlichen Effect verstanden, welchen er auf den magnetischen Galvanometer ausübte; allein es ist nicht blofs die Wirkung auf dieses Instrument, worin die aus den verschiedenen chemischen Actionen entspringenden Ströme, bei übrigens gleicher Anzahl, von einander verschieden sind. Ihr Ursprung hat Einfluß, wie ich mich überzeugte, nicht allein auf ihre Effecte in Bezug auf Temperatur, sondern auch auf ihre Eigenschaft, von homogenen Leitern oder von

Zwischenplatten, welche in die flüssigen Leiter eingetaucht sind, mehr oder weniger leicht durchgelassen zu werden. So hat, wie oben gesagt, jeder Strom individuelle Kennzeichen oder Eigenschaften, welche von der Natur der ihn erzeugenden chemischen Action abhängen; und wenn man sich nicht mit den Strömen von rein chemischer Natur begnügt, sondern auch die studirt, welche andern Ursprungs sind, entweder durch Wärme oder durch eine mechanische Action, oder durch den Einfluss von Magneten u. s. w. entwickelt werden, so findet man ebenfalls, wie ich mich überzeugt habe, Unterschiede in ihren Eigenschaften, die als charakteristische Merkmale eines jeden derselben dienen können.

Ich bin damit beschäftigt, die Ströme nach ihren Eigenschaften zu classificiren, und, wenn ich's vermag, die Beziehung zwischen diesen Eigenschaften und den Ursprung der Ströme zu bestimmen. Eine ziemlich beträchtliche Zahl von Thatsachen, die ich beobachtet, hat mir bereits gezeigt, dass die elektrischen Ströme keineswegs homogen sind, vielmehr eben so große und selbst noch größere Unterschiede gleicher Art als die von Hrn. Melloni bei den Wärmestrahlen beobachteten darbieten ¹⁾. Schon Hr. Becquerel hat bemerkt, dass man verschiedene elektro-chemische Wirkungen hervorbringen kann, wenn man die Natur der chemischen Reactionen, die zur Erzeugung dieser Effecte bestimmt sind, ändert, und Hr. Faraday hat den von Hrn. Becquerel beobachteten Thatsachen noch einige hinzugefügt. Allein weder der eine, noch der andere dieser Physiker scheint mir die Aufgabe unter dem angezeigten allgemeinen Gesichtspunkt aufgefasst zu haben; sie scheinen mir daraus nur eine Intensitäts-Aufgabe gemacht, und sie selbst nur unter der Beziehung betrachtet zu haben, welche Stärke

1) Man würde also in Zukunft gleichsam von einer *Farbe* der elektrischen Ströme zu reden haben, wie dies von den Wärmestrahlen bereits durch Hrn. Melloni geschehen ist. P.

ein Strom haben müsse, um gewisse chemische Effecte zu bewirken, in Absicht auf die Erzeugung dieser Effecte; sie haben sich niemals mit anderen Eigenschaften beschäftigt, und ich glaube nicht, daß es ihre Absicht war, spezifische Unterschiede zwischen den Strömen festzusetzen. Diefs aber nun ist eigentlich der Zweck, den ich mir vorgesetzt habe; und wenn ich die Arbeit beendet haben werde, die mich dahin führen wird, so werde ich mich bemühen, sie Ihnen mitzutheilen, und Sie zu bitten, derselben in Ihren Annalen eine Stelle einzuräumen. Ich hoffe, daß dieser Augenblick nicht fern sey, daß ich vielmehr bald im Stande seyn werde, Ihnen, wenn auch nicht die Gesamtheit, doch wenigstens den größten Theil der über diesen Gegenstand angestellten Untersuchungen zu übersenden.

Genf, 13. Oct. 1835.

Nachschrift. Seit ich obigen Brief geschrieben, habe ich in dem »Berichte von der Sitzung der Academie am 12. October« gelesen, daß Hr. Peltier bei ursprünglich gleichen, aber aus verschiedenen Quellen abstammenden Strömen eine Verschiedenheit in der Eigenschaft, gleiche Widerstände zu überwinden, aufgefunden habe. Diefs Resultat scheint mir ganz mit den in meinem Briefe ausgesprochenen Ideen im Einklang zu stehen, und das über die individuelle charakteristische Natur eines jeden Stroms Gesagte zu bestätigen geeignet. Ich muß dabei erinnern, daß ich schon im J. 1828 (*Ann. de chim. et de phys.* T. 37 p. 286) gezeigt habe, daß die Leitungsfähigkeit der Körper keine absolute Eigenschaft ist, sondern daß sie mit der Intensität des Stroms und der mehr oder weniger großen Anzahl der Platten, welche denselben hervorrief, variirt, in solchem Maasse, daß eine Substanz, die bei einer gewissen Intensität des Stroms stärker leitet als eine zweite, leitender wird als diese zweite Substanz bei

einem Strom von anderer Intensität, oder von zwar gleicher Intensität, aber erzeugt durch eine Säule von einer andern Anzahl Plattenpaaren.

Ich benutze auch noch diese Gelegenheit, um mich deutlicher, als es in meinem Briefe geschehen ist, darüber zu erklären, wie ich die relativen Intensitäten der aus verschiedenen chemischen Actionen entspringenden Ströme vergleiche, und mich in Sicherheit setze gegen den Einfluß der Anzahl oder der Menge dieser Ströme, welche in den zu vergleichenden Fällen ungleich seyn könnte. Das einfachste und von mir am häufigsten (jedoch nicht ausschließlich) angewandte Mittel besteht darin, eine Flüssigkeit auf einen zusammengesetzten Körper wirken zu lassen. Jedes zusammengesetzte Atom giebt dabei zwei entgegengesetzte Ströme, einen, der aus der Zersetzung dieses Atoms entspringt, und einen andern, erzeugt durch die statt der ersteren gebildete Verbindung. Diese beiden Ströme sind gleichzeitig, und der Sinn der Ablenkung der Galvanometernadel zeigt an, welcher von beiden der stärkere sey. Offenbar werden hier von der einen Action eben so viel Ströme erzeugt, als von der andern, und folglich können die Unterschiede der Wirkung nur den Unterschieden in den eigenthümlichen Intensitäten beider Ströme und nicht den Unterschieden in ihrer Anzahl zugeschrieben werden.

Genf, 20. Oct. 1835.

XIV. *Vermischte Notizen.*

1) *Künstlicher Schwefelkies.* Berzelius's Methode, denselben zu erzeugen, ist bekannt (Ann. Bd. VII S. 393). In kleinen, glänzenden, messinggelben Octaedern und Würfeln erhält man ihn, wenn man ein inniges Gemenge von Eisenoxyd (z. B. geglühten Braunei-

senstein), Schwefel und Salmiak recht langsam und bei einer Temperatur erhitzt, die nicht viel höher ist, als zur Sublimation des überschüssigen Salmiaks erfordert wird. Durch Schlämmen trennt man hernach diese kleinen Schwefelkieskrystalle von der übrigen Masse. Man sieht, dies Verfahren ist ganz analog wie das zur Bereitung des Musivgoldes. (Aus einem Schreiben des Prof. Wöhler.)

2) *Künstlicher Malachit.* Derselbe wurde vor einem Jahre von Hrn. Becquerel durch schwache und langsame chemische Wirkungen gebildet. Ein Stück Grobkalk (*Calcaire grossier*) wurde in eine Lösung von salpetersaurem Kupferoxyd ganz untergetaucht; es bedeckte sich auf der Oberfläche mit kleinen Krystallen von basisch salpetersaurem Kupfer. Diese Verbindung wurde mit einer Lösung von doppelt-kohlensaurem Natron übergossen; dadurch verwandelte sie sich in ein Doppelsalz von kohlensaurem Kupfer und Natron. Dies wurde nun mit schwefelsaurem Kupferoxyd behandelt, wodurch es basisch schwefelsaures Kupferoxyd und wasserhaltiges kohlensaures Kupferoxyd (Malachit) lieferte. — Jetzt gelangt er zu demselben Resultat auf folgendem Wege: Er bedeckt eine Kupferplatte mit Krystallen von kohlensaurem Kupferoxyd-Natron, taucht die Platte in Wasser, und macht sie nun zum positiven Pol einer voltaschen Kette. Dann treten Sauerstoff und Schwefelsäure langsam zu ihr hin, oxydiren das Kupfer und zersetzen das kohlensaure Doppelsalz, schwefelsaures Natron bildend, welches gelöst bleibt, und wasserhaltiges kohlensaures Kupferoxyd, welches in kleinen Krystallen anschießt (*Compt. rend. de l'ac.* 1835, p. 19).

3) *Malachitmasse von unerhörter Grösse.* Eine solche ist in den Gruben der HH. Paul und Anatole Demidoff zu Nischne-Tagilsk, in der Strecke Nadeschnoi, im Juni vorigen Jahres aufgefunden worden. So weit man sie entblößt hat, ist sie ohne Sprünge, und

mist 7,5 Arschinen (16,2 Par. Fufs) in Länge, 3,5 Arschinen (7,5 Par. F.) in Breite und 4 Arschinen (8,6 Par. F.) in Höhe, und wiegt also beiläufig 300 bis 350 Pud oder 12- bis 14000 russ. Pfund. Die größte bisher bekannte Malachitmasse war die aus den Gruben von Furchanuioff. Sie befindet sich jetzt im Museum des Bergcorps zu St. Petersburg, und wiegt 90 Pud. (Alex. v. Humboldt, a. a. O. p. 86.)

4) *Mittel in's Meer zu sehen.* In seiner lehrreichen Instruction für die Officiere, welche gegenwärtig mit dem von der französischen Regierung ausgerüsteten Schiffe *la Bonite* theils zu commerciellen, theils zu wissenschaftlichen Zwecken auf einer Reise um die Erde begriffen sind, berührt Hr. Arago unter andern auch die Erfahrung, daß der Meeresgrund, *in einer gegebenen Entfernung vom Schiffe*, von der Spitze des Mastes, oder überhaupt von einer großen Höhe herab deutlicher gesehen werde, als vom Bord aus. Er erklärt diese Thatsache sehr einfach dadurch, daß das an der Oberfläche des Meeres reflectirte Licht, welches sich immer mit dem von Gegenständen in der Tiefe herkommenden vermischt, eine desto geringere Intensität besitzt, als der Reflexionswinkel, gerechnet von der Oberfläche, größer ist. Zur völligen Entfernung dieses reflectirten Lichts schlägt er daher vor, in Fällen, wo es darauf ankommt, in's Meer zu sehen, um Klippen u. s. w. darin zu entdecken, dasselbe durch einen Turmalin mit horizontal gehaltener Axe zu betrachten, wo möglich unter dem Polarisationswinkel 37° , von der Oberfläche gerechnet (*Annuaire*, 1836, p. 339). — Ein Nicol'sches Kalkspathprisma (Ann. XXIX. 182) würde wegen seiner Farblosigkeit ohne Zweifel dem Turmalin noch vorzuziehen seyn. (P.)

5) *Tiefer Barometerstand am 30. Jan. d. J.* Zu Berlin trat das Minimum um 11^h 35' Vormittags ein, und betrug, 16,5 Par. F. über dem Straßsenpflaster, 321,48 Par. Lin. bei 0° , 14,93 Par. Lin. weniger als das Mittel aus den Mittagsbeobachtungen der Jahre 1832 bis 1835.

(P.)